

553 726

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 12 月 2 日 (02.12.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/104055 A1(51) 国際特許分類:
4/645, B65D 1/00, F16L 9/12

C08F 210/02,

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 松浦 貞彦 (MAT-SUURA, Sadahiko) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県 袖ヶ浦市 長浦 5 8 0-3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 松川 直人 (MATSUKAWA, Naoto) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県 袖ヶ浦市 長浦 5 8 0-3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 三谷 誠 (MITANI, Makoto) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県 袖ヶ浦市 長浦 5 8 0-3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 斎藤 純治 (SAITO, Junji) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県 袖ヶ浦市 長浦 5 8 0-3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 藤田 照典 (FUJITA, Terunori) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県 袖ヶ浦市 長浦 5 8 0-3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 土肥 靖 (TOHI, Yasushi) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県 袖ヶ浦市 長浦 5 8 0-3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 遠藤 浩司 (ENDO, Koji) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県 袖ヶ浦市 長浦 5 8 0-3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 岩政 健司 (IWAMASA, Kenji) [JP/JP]; 〒

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/007124

(22) 国際出願日: 2004 年 5 月 19 日 (19.05.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2003-141246 2003 年 5 月 20 日 (20.05.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒105-7117 東京都 港区 東新橋 1 丁目 5 番 2 号 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: ETHYLENE POLYMER

(54) 発明の名称: エチレン系重合体

(57) Abstract: An ethylene/C₃₋₁₀ α -olefin copolymer which has (i) a melt flow rate MFR (190°C, 2.16 kg) of 0.01 to 10 g/10min, (ii) a melt tension MT satisfying $MT \geq 3.2 \times MFR^{-0.55}$, (iii) a flow activation energy Ea satisfying $Ea < 30$ KJ/mol, and (iv) a swelling index of 1.36 or higher. It is produced using a solid catalyst ingredient comprising (A) a transition metal compound mixture of (A1) a Group 4 transition metal compound having a salicylalimine ligand and (A2) a Group 4 transition metal compound having a cyclopentadienyl ligand, (B) an organometallic compound ingredient, and (C) a support. The copolymer is suitable for blow molding and extrusion molding.

(57) 要約:

(i) メルトフローレート MFR (190°C, 2.16kg) 0.01~10g/10min

(ii) メルトテンション $MT \geq 3.2 \times MFR^{-0.55}$ (iii) 流動活性化エネルギー $Ea < 30$ KJ/mol(iv) スウェル比 ≥ 1.36 であるエチレン・炭素数 3~10 の α -オレフィン共重合体。

これは、サリチルアルドイミン配位子を有する第 4 族遷移金属化合物 (A1) とシクロペンタジエニル配位子を有する第 4 族遷移金属化合物 (A2) との混合遷移金属化合物 (A)、有機金属化合物成分 (B)、担体 (C) からなる固体状触媒成分を用いて製造され、ブロー成形、押出成形に好適である。

WO 2004/104055 A1



299-0108 千葉県 市原市 千種海岸 3 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 高橋 景子 (TAKAHASHI, Kelko) [JP/JP]; 〒299-0108 千葉県 市原市 千種海岸 3 三井化学株式会社内 Chiba (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

エチレン系重合体

技術分野

- 5 本発明は新規なエチレン系重合体、このエチレン系重合体を製造するための重合用触媒と重合方法、および該エチレン系重合体の用途に関する。詳しくは、(1)特定の性質を満たすエチレン系重合体、(2)サリチルアルジミン配位子含有遷移金属化合物とシクロペンタジエニル配位子含有遷移金属化合物をそれぞれ少なくとも 1 種以上と、有機金属化合物、有機アルミニウムオキシ
- 10 化合物、および遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも 1 種の化合物とが固体状担体に担持された重合用触媒、を用いた前記エチレン系重合体の製造方法、および(3)前記エチレン系重合体のブロー成形体やパイプ等への用途に関する。

15 背景技術

- ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン、炭素と水素からなる環境にやさしいクリーンな材料であり加工成形性や物性に優れている。この特性から、自動車、電気機器部品、食品包装、飲料・化粧品・医療用容器、土木、農業資材等幅広い分野に用いられてきた。しかし近年においてはポリオレフィ
- 20 ンに対する物性の要求が多様化しており、様々な特性を持つポリオレフィンが望まれている。また、生産性の更なる向上も望まれている。特に、中空成形やシート成型を行う場合、熔融張力（以下、メルトテンション(MT)と呼称する場合がある。）やスウェル比が高いことが求められる。

- これらの物性が良好なエチレン系重合体として高圧法で製造されたポリエ
- 25 チレンや Cr 系フィリップス型触媒によって得られるポリエチレンが知られているが、長鎖分岐が多量に存在するため、剛性や衝撃強度が低下する。また長鎖分岐の量を制御することや α オレフィンモノマーの導入は困難であり、達成可能な物性に限界があった。また、これらの高圧法ポリエチレンは成形時に樹脂流動化が起きるための温度依存性の尺度である流動活性化エネルギーが

高いという問題点があった。

従来からエチレン重合体、エチレン/ α -オレフィン共重合体等のエチレン系重合体を製造するための重合触媒としては、チタン系化合物と有機アルミニウム化合物とからなるチーグラ型チタン系触媒が広く知られている。さらに近年において、高い重合活性でオレフィン重合体を製造することのできる触媒としてシクロペンタジエニル基を有するメタロセン化合物と有機アルミニウムオキシ化合物(アルミノキサシ)とからなるメタロセン系触媒が知られるようになり、さらに最近では、ジイミン構造の配位子を持った遷移金属化合物からなる新規な触媒系も提案(WO96/23010A2 参照)されるようになった。本出願人らも最近、新規なオレフィン重合触媒として、WO2004/ 029062A1 において組成分布が狭いエチレン系重合体を製造する触媒として好適なシクロペンタジエニル基を有するメタロセン化合物を提案する一方で、特開平 11-315109 号公報や EP0874005A1 において、サリチルアルジミン配位子を有する遷移金属化合物を提案している。このサリチルアルジミン配位子含有遷移金属化合物は、合成が容易であり、かつ高いエチレン重合性能を有し、さらには配位子の構造変換により分子量、共重合性等の重合性能の制御が可能であるという特徴を有する。

しかしこれらの重合触媒を用いて得られたエチレン系重合体は、前述の高圧法ポリエチレンや Cr 系触媒品に比べ剛性や衝撃強度には優れるものの、MT やスウェル比に関しては十分といえず、改良の余地があった。

上記の触媒系については、これらの問題点を改良するための提案がいくつかなされている。たとえば、特開平 7-278221 では特定の Ti 化合物、液状の Mg 化合物およびエーテル結合有する化合物の組合せにより MT およびスウェル比に優れたエチレン系重合体を得られることが記載されている。ただしこの場合もスウェル比は 1.35 以下と十分高い値といえない。また本発明者らは特開 2002-105132 号公報に特定の遷移金属化合物の組合せにより長鎖分岐含有ポリオレフィンの製造法を開示している。しかし、この場合でも長鎖分岐の導入によって流動の活性化エネルギーは増大するものの、MT 向上への効果は低いものであった。

一方、ポリエチレン系重合体をはじめとするポリオレフィンの製造プロセスに目を転じれば、例えば高密度ポリエチレンは、従来チーグラ型触媒を用いる低圧法により一般的にはスラリー重合法により製造されてきた。このような高密度ポリエチレンのうち、成形性及び物性を制御する目的で任意の分子量分布を有する高密度ポリエチレンを製造する際には、重合を多段で行い、通常各段において生成する重合体の分子量及び密度を制御して重合が行われる。具体的には、低分子量ポリエチレン重合工程と高分子量ポリエチレン重合工程からなる多段スラリー重合法から構成されるが、このような多段プロセスの場合は、工程が多段であるが故の操作の煩雑さや、低分子量ポリエチレン生成工程において大量の水素を使用しなければならない、といったプロセス及びコスト面で解決すべき点が残されている。

本発明者等は上記のような熔融張力の向上や多段重合法によるポリオレフィンのプロセス合理化について研究を行ったところ、特定のオレフィン重合用触媒を用いて、長鎖分岐の長さや導入量を制御することにより、優れた熔融張力を示し、かつ流動の活性化エネルギーが低いというこれまでの樹脂の欠点を克服するポリオレフィンを見出したのである。

発明の開示

本発明のエチレン系重合体は、エチレンと炭素数 3～10 の α -オレフィンから得られる共重合体であって、下記要件(i)、(ii)、(iii)および(iv)を同時に満たすことを特徴としている。

(i) 190℃における、2.16kg 荷重でのメルトフローレート[MFR₂(g/10min)]が 0.01～10 の範囲にあること。

(ii) メルトテンション[MT(g)]と前記メルトフローレート[MFR₂(g/10min)]が、

25 $MT \geq 3.2 \times MFR_2^{-0.55}$

で表わされる関係式を満たすこと。

(iii) 流動の活性化エネルギー-[Ea]が、30(KJ/mol)未満であること。

(iv) スウェル比が 1.36 以上であること。

また本発明のエチレン系重合体は、

(A1) 下記一般式 [I] で表される第 4 族遷移金属化合物、

(A2) 下記一般式 [II] で表される第 4 族遷移金属化合物、並びに

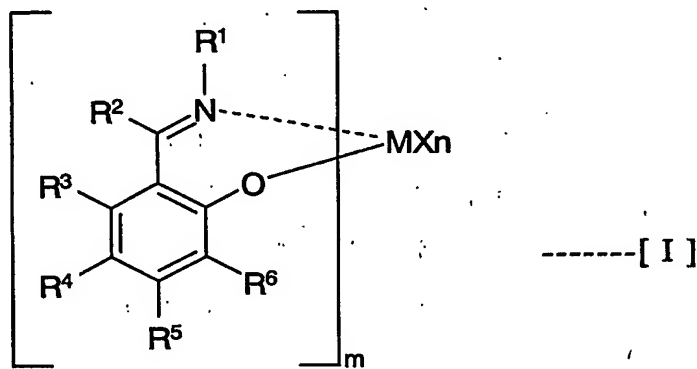
(B)(b-1) 有機金属化合物、

(b-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および

5 (b-3) 遷移金属化合物 (A1) 又は (A2) と反応してイオン対を形成する化合物、から選ばれる少なくとも 1 種の化合物が

(C) 固体状担体に担持されている固体状触媒成分の存在下、エチレンと炭素数 3~10 の α -オレフィンを共重合することにより好適に得られることを特徴としている。

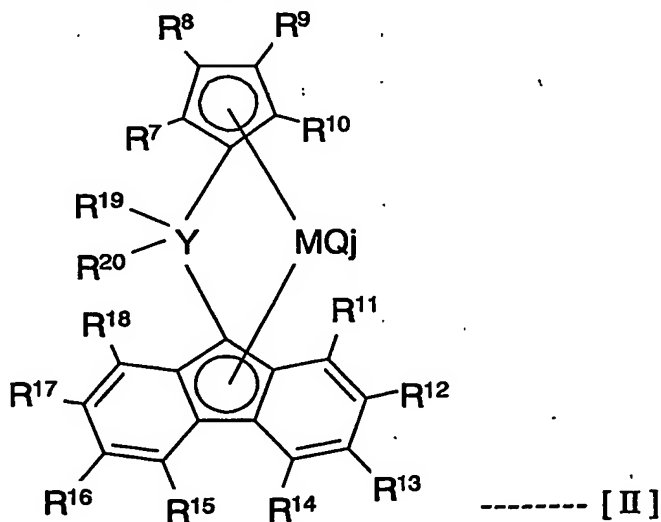
10



15

[式 [I] 中の各種の符号の意味については、後述する「発明を実施するための最良の形態」において詳説する。]

20



25

[式 [II] 中の各種の符号の意味については、後述する「発明を実施するた

めの最良の形態」において詳説する。]

さらに本発明は、前記のエチレン系重合体からなるブロー成形体に関する。ブロー成形体の中でもドラム缶、大型コンテナ、大型ガソリンタンク、大型工業薬品缶または大型ボトル容器に好適に使用される。

- 5 また、本発明は前記のエチレン系重合体からなるパイプ又はパイプ継ぎ手に関する。

図面の簡単な説明

- 第 1 図は、実施例と比較例で得られたエチレン系重合体の熔融張力 (MT)
10 と MFR₂ の値をプロットした図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明におけるエチレン系重合体およびその用途について具体的に説明する。

- 15 本発明のエチレン系重合体は、エチレンと炭素数 3～10 の α -オレフィンから得られる共重合体であって、下記要件 (i)、(ii)、(iii) および (iv) を同時に満たすことを特徴とする。

(i) 190℃における、2.16kg 荷重でのメルトフローレート [MFR₂(g/10min)] が 0.01～10 の範囲にあること。

- 20 (ii) メルトテンション [MT(g)] と前記メルトフローレート [MFR₂(g/10min)] が、下記不等式 (Eq-1) を満たすこと。

$$MT \geq 3.2 \times MFR_2^{-0.55} \text{ ----- (Eq-1)}$$

(iii) 流動の活性化エネルギー-[Ea]が、30(KJ/mol)未満であること。

(iv) スウェル比が 1.36 以上であること

- 25 本発明のエチレン系重合体は、エチレン単独重合体またはエチレンと炭素数 3～10 の α -オレフィンから得られる共重合体、すなわちエチレンに由来する構造単位を必須成分として含有し、更に炭素数 3～10 の α -オレフィンに由来する構造単位をも含む。炭素数 3～10 の α -オレフィンは一種類であってもよいし、異なる二種類以上であってもよい。ここで炭素原子数が 3～10 の α -オレ

フィン(以下単に「 α -オレフィン」と略称する場合がある。)としては、例えば、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセンなどが挙げられる。本発明においては、これらの α -オレフィンの中で、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、
 5 1-オクテンから選ばれる少なくとも1種に由来する構成単位を含むことが好ましく、1-ヘキセンに由来する構成単位を含むことが特に好ましい。また本発明のエチレン系重合体中には、炭素原子数3~10の α -オレフィンから導かれる構成単位を、通常0~5.0mol%、好ましくは0.05~1.0mol%、特に好ましくは、0.1~0.5mol%含むエチレン系重合体である。

- 10 本発明のエチレン系重合体は前記した要件(i)、(ii)、(iii)および(iv)を同時に満たすことを特徴とする。以下各要件について詳細に説明する。

要件(i)

- 本発明のエチレン系重合体の、190℃における、2.16kg 荷重でのメルトフローレート[MFR₂(g/10min)]が0.01~10の範囲にある。メルトフローレート
 15 [MFR₂(g/10min)]の好ましい範囲は0.01~5、更に好ましい範囲は0.1~5の範囲にある。

要件(ii)

- 本発明のエチレン系重合体は、前記の2.16kg 荷重でのメルトフローレート[MFR₂(g/10min)]の範囲で、このメルトフローレート値とメルトテンション
 20 [MT(g)]が下記の不等式(Eq-1)を満たしていることに一つの特徴がある。好ましくは下記不等式(Eq-2)、特に好ましくは下記不等式(Eq-3)を満たす。

$$MT \geq 3.2 \times MFR_2^{-0.55} \text{ -----(Eq-1)}$$

$$12.0 \times MFR_2^{-0.55} \geq MT \geq 3.2 \times MFR_2^{-0.55} \text{ -----(Eq-2)}$$

$$8.0 \times MFR_2^{-0.55} \geq MT \geq 3.6 \times MFR_2^{-0.55} \text{ -----(Eq-3)}$$

- 25 要件(iii)

本発明のエチレン系重合体の流動活性化エネルギー-[Ea]は、30(KJ/mol)未満、好ましくは10~28(KJ/mol)、特に好ましくは20~28(KJ/mol)である。Eaがこのような範囲にあると、流動性に優れる点で有利となる。

要件(iv)

本発明のエチレン系重合体のスウェル比が1.36以上、好ましくは1.40以上である。スウェル比がこのような範囲にあると中空成形を行う際に肉厚分布が小さく均一なものが得られる。

本発明のエチレン系重合体は、前記要件(i)～(iv)に加えて下記要件(v)～

5 (vii)をも満たしていることが好ましい。

要件(v)

本発明のエチレン系重合体の密度が、910～970(kg/m³)、好ましくは920～970(kg/m³)、より好ましくは930～970(kg/m³)の範囲にある。

要件(vi)

10 本発明のエチレン系重合体の極限粘度[η]は、1.0～5.0(dl/g)、好ましくは1.5～3.0(dl/g)の範囲にある。

要件(vii)

本発明のエチレン系重合体の極限粘度([η](dl/g))と、190℃、21.6kg 荷重でのメルトフローレート[MFR₂₀(g/10min)]が以下の不等式(Eq-4)を満たす。

15 また、好ましくは不等式(Eq-5)を満たす。

$$[\eta] \leq -1.3 \log(\text{MFR}_{20}) + 4.35 \text{ ----- (Eq-4)}$$

$$-1.3 \log(\text{MFR}_{20}) + 3.50 \leq [\eta] \leq -1.3 \log(\text{MFR}_{20}) + 4.35 \text{ ---- (Eq-5)}$$

20 なお、190℃、21.6kg 荷重でのメルトフローレート[MFR₂₀(g/10min)]は通常、1～100(g/10min)、好ましくは1～50(g/10min)、特に好ましくは、2～30(g/10min)の範囲にある。

上記要件(i)～(iv)を満たし、好ましくは前記要件(v)～(vii)が規定するパラメーター範囲を満足する本発明のエチレン系重合体は、後述する本願実施例の製造条件そのもの、あるいは条件因子のマイナー変動、あるいはこれら樹脂ブレンドによって任意に作り分けることが可能である。条件因子変動の具体
25 例を述べると、用いる遷移金属化合物[I]、[II]の構造、担持する比率、用いる担体及び助触媒成分の種類など触媒成分に関する要件や重合温度、共存させる水素などの分子量調整剤の量、添加するモノマー量など重合条件制御によって作り分けが可能である。またさらに多段重合との組合せで、物性の範囲を拡大することも可能である。

より具体的には、例えば重合温度を低下させること、モノマー添加量を増加させること、用いる遷移金属化合物[I]の構造を変えること等によって、ポリマー中に導入できる長鎖分岐の量を増加させることが可能であり、この場合 MFR の値に対する MT の値は高くなり、 $[\eta]$ の値は低くなる傾向がある。また流動の活性化エネルギー (E_a) は、遷移金属触媒の組合せを変えることによって制御可能である。特に[I]の構造を有する遷移金属化合物と配位子として 2 つのシクロペンタジエニル骨格を含有し、この 2 つのシクロペンタジエニル骨格同士が第 14 族原子を会して結合した第 4 族遷移金属化合物である場合に E_a を 30KJ/mol 以下に抑制することが可能である。

10 本発明のエチレン系重合体は、

(A1) 下記一般式[I]で表される第 4 族遷移金属化合物、

(A2) 下記一般式[II]で表される第 4 族遷移金属化合物並びに

(B)(b-1) 有機金属化合物、

(b-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および

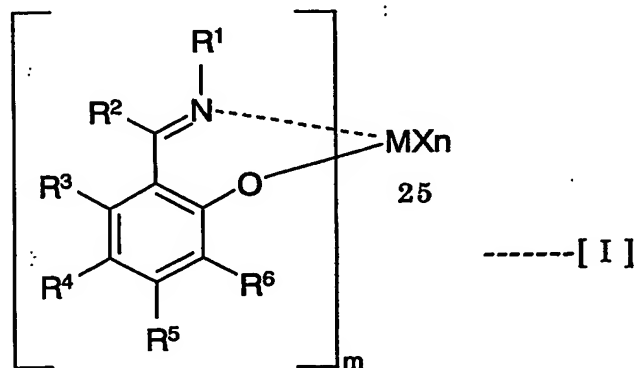
15 (b-3) 遷移金属化合物 (A1)、(A2) と反応してイオン対を形成する化合物、から選ばれる少なくとも 1 種の化合物が

(C) 固体状担体に担持されている重合触媒の存在下、エチレンと、前述の炭素数 3~10 の α -オレフィンとを共重合することにより好適に得られる。

以下、本発明に係わる、前記重合触媒の各構成成分について詳細に説明

20 する。

(A1) 下記一般式[I]で表される第 4 族遷移金属化合物



(上記一般式[I]中、 $N \cdots M$ は、一般的には配位していることを示すが、本

発明においては配位していてもしていなくてもよい。)

一般式[I]中、Mは周期表第4族遷移金属原子を示し、具体的にはチタン、ジルコニウム、ハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。

mは、1~4の整数を示し、好ましくは2であ、nは、Mの価数を満たす数であり、R¹~R⁶は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。

10 また、mが2以上の場合にはR¹~R⁶で示される基のうち2個の基が連結されていてもよく(但し、R¹同士が結合されることはない)

Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、nが2以上の場合、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、またXで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。

以下、R¹~R⁶を具体的に述べる。

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

20 炭化水素基として具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基等の炭素原子数が1~30、好ましくは1~20の直鎖状または分岐状のアルキル基；ビニル基、アリル(allyl)基、イソプロペニル基等の炭素原子数が2~30、好ましくは2~20の直鎖状または分岐状のアルケニル基；エチニル基、プロパルギル基等炭素原子数が2~30、好ましくは2~20の直鎖状または分岐状のアルキニル基；シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基等の炭素原子数が3~30、好ましくは3~20の環状飽和炭化水素基；シクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基等の炭素数5~30の環状不飽和炭化水素基；フェニル

基、ナフチル基、ビフェニル基、ターフェニル基、フェナントリル基、アントラセニル基等の炭素原子数が6~30、好ましくは6~20のアリール(aryl)基;トリル基、iso-プロピルフェニル基、tert-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基、ジ-tert-ブチルフェニル基等のアルキル置換アリール基等が挙げられる。

- 5 上記炭化水素基は、水素原子がハロゲンで置換されていてもよく、たとえば、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロフェニル基、クロロフェニル基等の炭素原子数1~30、好ましくは1~20のハロゲン化炭化水素基が挙げられる。

- また、上記炭化水素基は、他の炭化水素基で置換されていてもよく、たとえば、ベンジル基、クミル基、2,2-ジフェニルエチル基、トリフェニルメチル基等の
10 アリール基置換アルキル基等が挙げられる。

- さらにまた、上記炭化水素基は、ヘテロ環式化合物残基;アルコシキ基、アリーロキシ(aryloxy)基、エステル基、エーテル基、アシル基、カルボキシル基、カルボナート基、ヒドロキシ基、ペルオキシ基、カルボン酸無水物基等の酸素含有基;アミノ基、イミノ基、アミド基、イミド基、ヒドラジノ基、ヒドラゾノ基、ニトロ
15 基、ニトロソ基、シアノ基、イソシアノ基、シアン酸エステル基、アミジノ基、ジアゾ基、アミノ基がアンモニウム塩となったもの等の窒素含有基;ボランジイル基、ボラントリイル基、ジボラニル基等のホウ素含有基;メルカプト基、チオエステル基、ジチオエステル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、チオアシル基、チオエーテル基、チオシアン酸エステル基、イソチアン酸エステル基、スルホンエス
20 テル基、スルホンアミド基、チオカルボキシル基、ジチオカルボキシル基、スルホ基、スルホニル基、スルフィニル基、スルフェニル基等のイオウ含有基;ホスフィド基、ホスホリル基、チオホスホリル基、ホスファート基等のリン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を有していてもよい。

- これらのうち、特に、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-
25 ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基等の炭素原子数1~30、好ましくは1~20の直鎖状または分岐状のアルキル基;フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、ターフェニル基、フェナントリル基、アントラセニル基等の炭素原子数6~30、好ましくは6~20のアリール基;これらのアリール基にハロゲン原子、炭素原子数1~30、好ましくは1

～20 のアルキル基またはアルコキシ基、炭素原子数 6～30、好ましくは 6～20 のアリアル基またはアリーロキシ基等の置換基が 1～5 個置換した置換アリアル基等が好ましい。

酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基とし

5 ては、上記例示したものと同様のものが挙げられる。

ヘテロ環式化合物残基としては、ピロール、ピリジン、ピリミジン、キノリン、トリアジン等の含窒素化合物、フラン、ピラン等の含酸素化合物、チオフェン等の含硫黄化合物等の残基、およびこれらのヘテロ環式化合物残基に炭素原子

10 数が 1～30、好ましくは 1～20 のアルキル基、アルコキシ基等の置換基がさら

に置換した基等が挙げられる。
ケイ素含有基としては、シリル基、シロキシ基、炭化水素置換シリル基、炭化水素置換シロキシ基等、具体的には、メチルシリル基、ジメチルシリル基、トリメチルシリル基、エチルシリル基、ジエチルシリル基、トリエチルシリル基、ジフ

15 ェニルメチルシリル基、トリフェニルシリル基、ジメチルフェニルシリル基、ジメチル-*t*-ブチルシリル基、ジメチル(ペンタフルオロフェニル)シリル基等が挙げられる。これらの中では、メチルシリル基、ジメチルシリル基、トリメチルシリル基、エチルシリル基、ジエチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチルフェニルシリル基、トリフェニルシリル基等が好ましい。特にトリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリフェニルシリル基、ジメチルフェニルシリル基が好ましい。炭化水素置

20 換シロキシ基として具体的には、トリメチルシロキシ基等が挙げられる。

ゲルマニウム含有基およびスズ含有基としては、前記ケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムおよびスズに置換したものが挙げられる。

$R^1 \sim R^6$ は、これらのうちの 2 個以上の基、好ましくは隣接する基が互いに連結して脂肪環、芳香環または、窒素原子等の異原子を含む炭化水素環を形成していてもよく、これらの環はさらに置換基を有していてもよい。

25 また、 m が 2 以上の場合には、 $R^1 \sim R^6$ で示される基のうち 2 個の基が連結されていてもよい。さらに、 m が 2 以上の場合には R^1 同士、 R^2 同士、 R^3 同士、 R^4 同士、 R^5 同士、 R^6 同士は、互いに同一でも異なってもよい。

n は、 M の価数を満たす数であり、具体的には 0～5、好ましくは 1～4、より

好ましくは 1~3 の整数である。

X は、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、n が 2 以上の場合は、X で示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、また X で示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。

以下、具体例を述べる。

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

炭化水素基としては、前記 $R^1 \sim R^6$ で例示したものと同様のものが挙げられる。これらのうち、炭素原子数が 1~20 のものが好ましい。

また、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、イオウ含有基および窒素含有基としては、前記 $R^1 \sim R^6$ で例示したものと同様のものが挙げられる。

ホウ素含有基として具体的には、 BR_4 (R は水素、アルキル基、置換基を有してもよいアリール基、ハロゲン原子等を示す) が挙げられる。

リン含有基として具体的には、トリメチルホスフィン基、トリブチルホスフィン基、トリシクロヘキシルホスフィン基等のトリアルキルホスフィン基；トリフェニルホスフィン基、トリトリルホスフィン基等のトリアリールホスフィン基；メチルホスファイト基、エチルホスファイト基、フェニルホスファイト基等のホスファイト基 (ホスフィド基)；ホスホン酸基；ホスフィン酸基等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

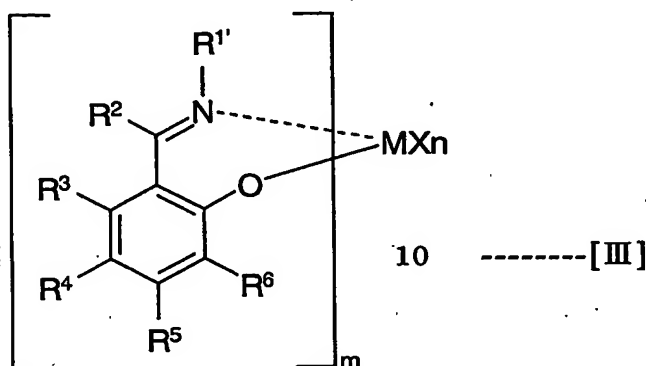
ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基およびスズ含有基として具体的には、前記 $R^1 \sim R^6$ で例示したものと同様のものが挙げられる。

ハロゲン含有基として具体的には、 PF_6 、 BF_4 等のフッ素含有基、 ClO_4 、 $SbCl_6$ 等の塩素含有基、 IO_4 等のヨウ素含有基が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

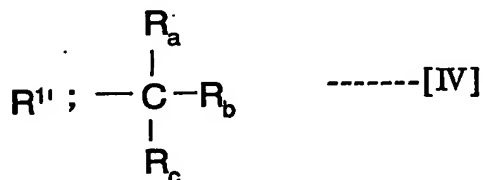
アルミニウム含有基として具体的には、 AlR_4 (R は水素、アルキル基、置換基を有してもよいアリール基、ハロゲン原子等を示す) が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

なお、 n が 2 以上の場合は、 X で示される複数の基は互いに同一でも異な
 10 っているてもよく、また X で示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよ
 い。

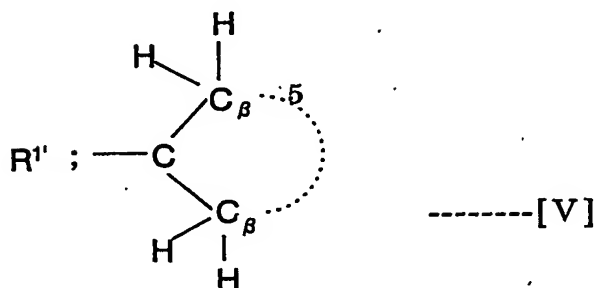
本発明において、(A1) 前記一般式 [I] で表される第 4 族遷移金属化合物
 5 として好ましい第 4 族遷移金属錯体は、下記一般式 [III] で表される。



式中、 M は周期律表第 4 族遷移金属原子を示し、 m は、1~4 の整数を示し、
 15 $R^{1'}$ は、下記一般式 [IV] または [V] で表され、 $R^2 \sim R^6$ は、互いに同一でも異な
 っているてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残
 基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケ
 イ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、これらのうちの 2
 個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。また、 m が 2 の場合には
 20 $R^2 \sim R^6$ で示される基のうち 2 個の基が連結されていてもよく (但し、 $R^{1'}$ 同士が
 結合されることはない)。 n は、 M の価数を満たす数であり、 X は、水素原子、
 ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ
 素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化
 合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、 n
 25 が 2 以上の場合は、 X で示される複数の基は互いに同一でも異なっているてもよ
 く、また X で示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。



(式中、 R_a は水素原子、脂肪族炭化水素基または脂環族炭化水素基を示し、 R_b 、 R_c は水素原子あるいはメチル基を示し、互いに同一でも異なっているもよい)



(式中、破線は2つの C_β が直接結合するか、炭素数1以上の炭化水素基により、2つの C_β と結合していることを示す)

R' は、上記一般式 [IV] または [V] で表わされる脂肪族炭化水素基あるいは脂環族炭化水素基であり、たとえば炭素原子数が 1~30 のものが挙げられる。具体的には、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル、*tert*-アミル、1,2-ジメチルプロピル、イソアミル、1-メチルブチル、2-メチルブチル、ネオペンチル、*n*-ヘキシル、1,3-ジメチルブチル、3,3-ジメチルブチル、*n*-ヘプチル、1-メチルヘキシル、*n*-オクチル、1,5-ジメチルヘキシル、2-エチルヘキシル、1-メチルヘプチル、*n*-ノニル、*n*-デシル、*n*-ウンデシル、*n*-ドデシル、*n*-トリデシル、*n*-テトラデシル、*n*-ペンタデシル、*n*-ヘキサデシル、*n*-ヘプタデシル、*n*-オクタデシル、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、4-*tert*-ブチルシクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロドデシル、アダマンチル、メチレンシクロプロピル、メチレンシクロブチル、メチレンシクロペンチル、メチレンシクロヘキシル、1-シクロヘキシルエチル等であり、これらの中で、 R' は、メチル、エチル、*n*-プロピル、*n*-ヘキシル、*n*-オクタデシル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、4-*tert*-ブチルシクロヘキシル、メチレンシクロヘキシル、イソプロピル、1-メチルヘキシル、1,5-ジメチルヘキシル等が好ましく、4-*tert*-ブチルシクロヘキシル、メチレンシクロヘキシル、イソプロピル、1-メチルヘキシル、1,5-ジメチルヘキシルが特に好ましい。

$R^2 \sim R^6$ としては、前記一般式 [I] で表わされる第 4 族遷移金属化合物に

において説明した $R^2 \sim R^6$ を制限無く使用することができる。

また、 m が 2 以上の場合には、 $R^2 \sim R^6$ で示される基のうち 2 個の基が連結されていてもよい。さらに、 m が 2 以上の場合には R^2 同士、 R^3 同士、 R^4 同士、 R^5 同士、 R^6 同士は、互いに同一でも異なってもよい。

- 5 X は、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、 n が 2 以上の場合には、 X で示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、また X で示される複数の基は互いに結合して環を形成
- 10 してもよい。

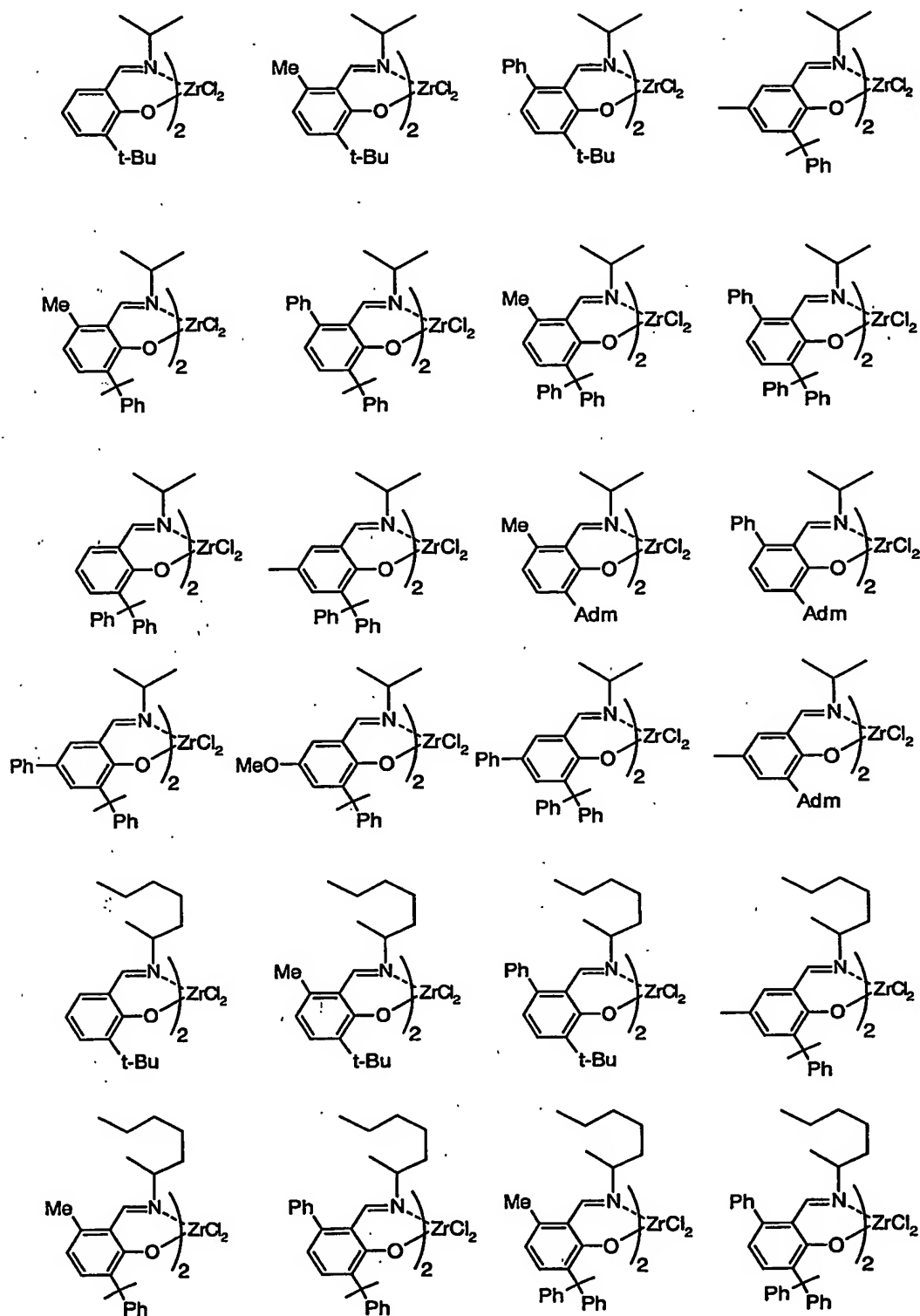
n は、 M の価数を満たす数であり、具体的には 0~5、好ましくは 1~4、より好ましくは 1~3 の整数である。

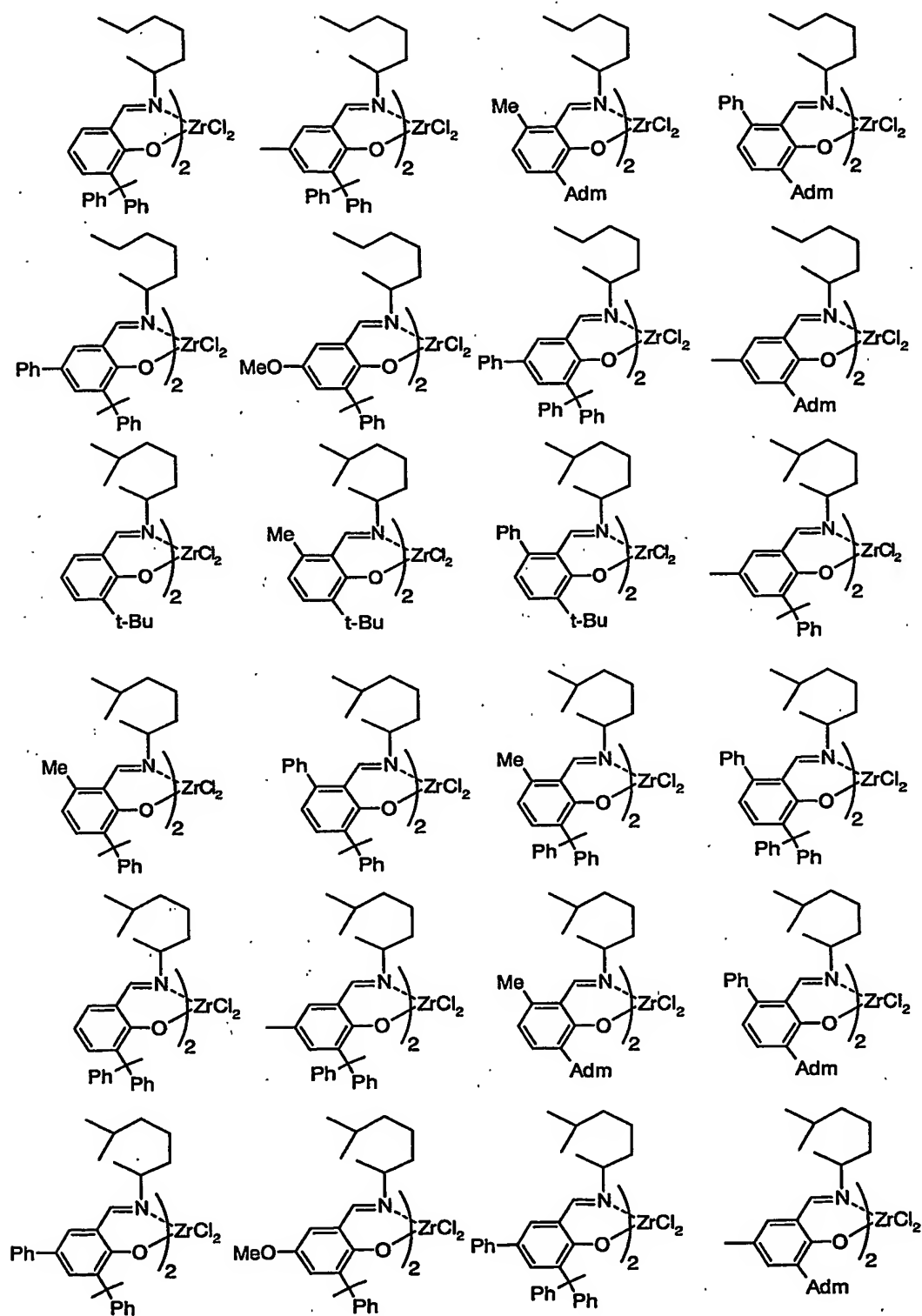
- X は、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有
- 15 基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、具体的には前記一般式 [I] で表わされる第 4 族遷移金属化合物において説明した X を例示することができる。 n が 2 以上の場合には、 X で示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、また X で示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。

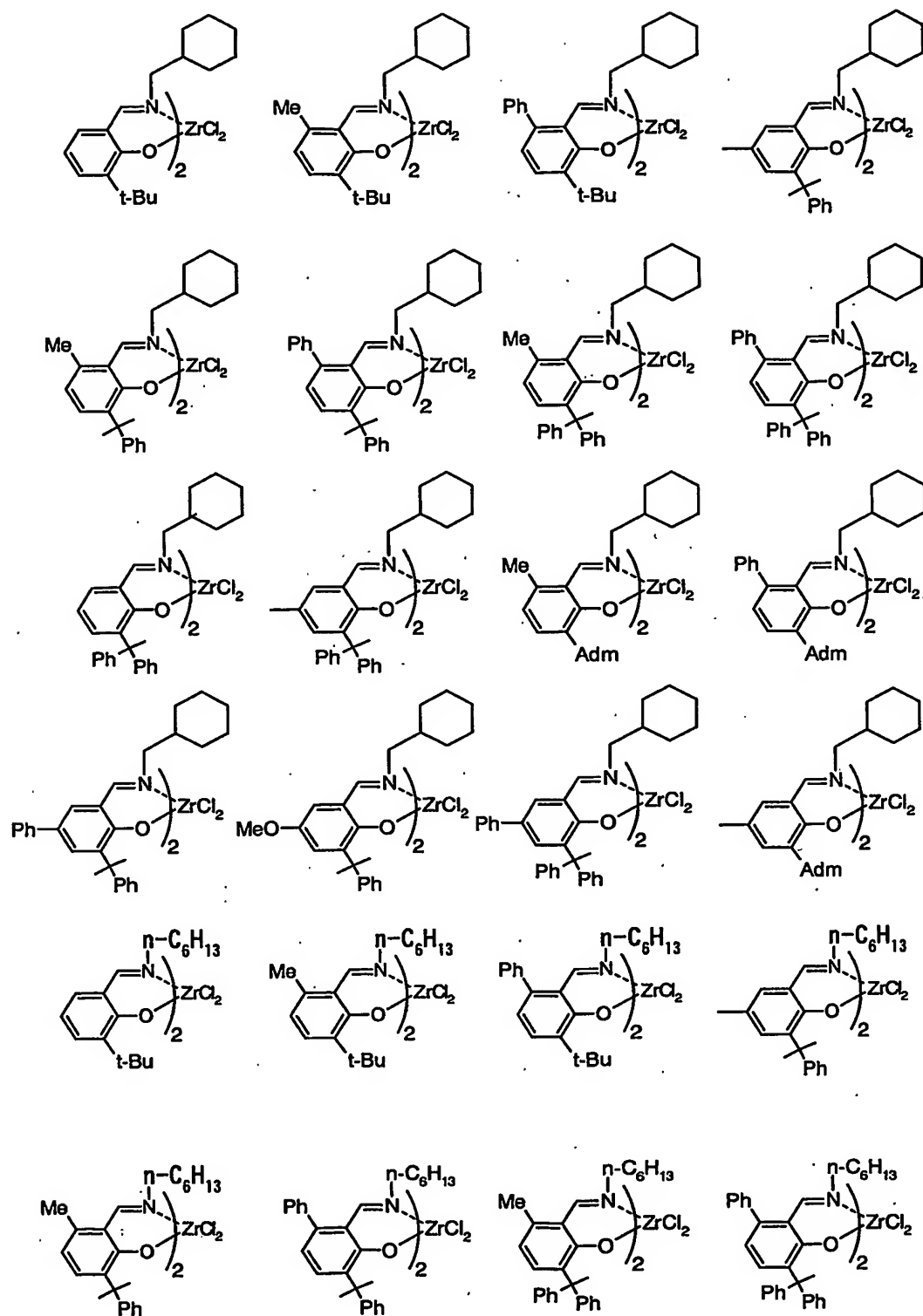
- 20 前記一般式 [I] または [III] で表される第 4 族遷移金属化合物は、異なる二種以上の化合物を使用することもできる。

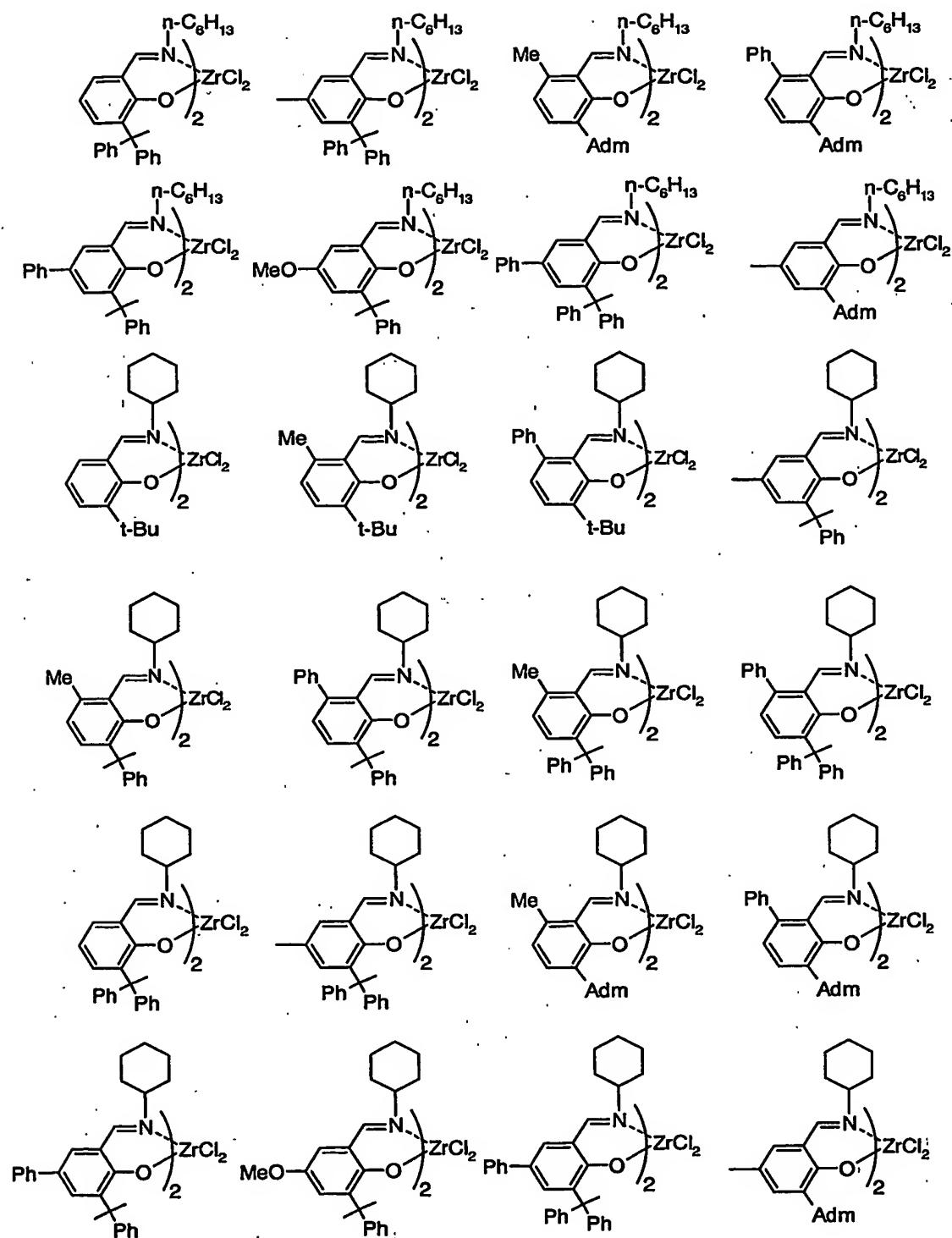
このような遷移金属化合物 (A1) の製造方法は、特に限定されることなく、たとえば本出願人による特開平 11-315109 号公報や EP0874005A1 に記載方法によって製造することができる。

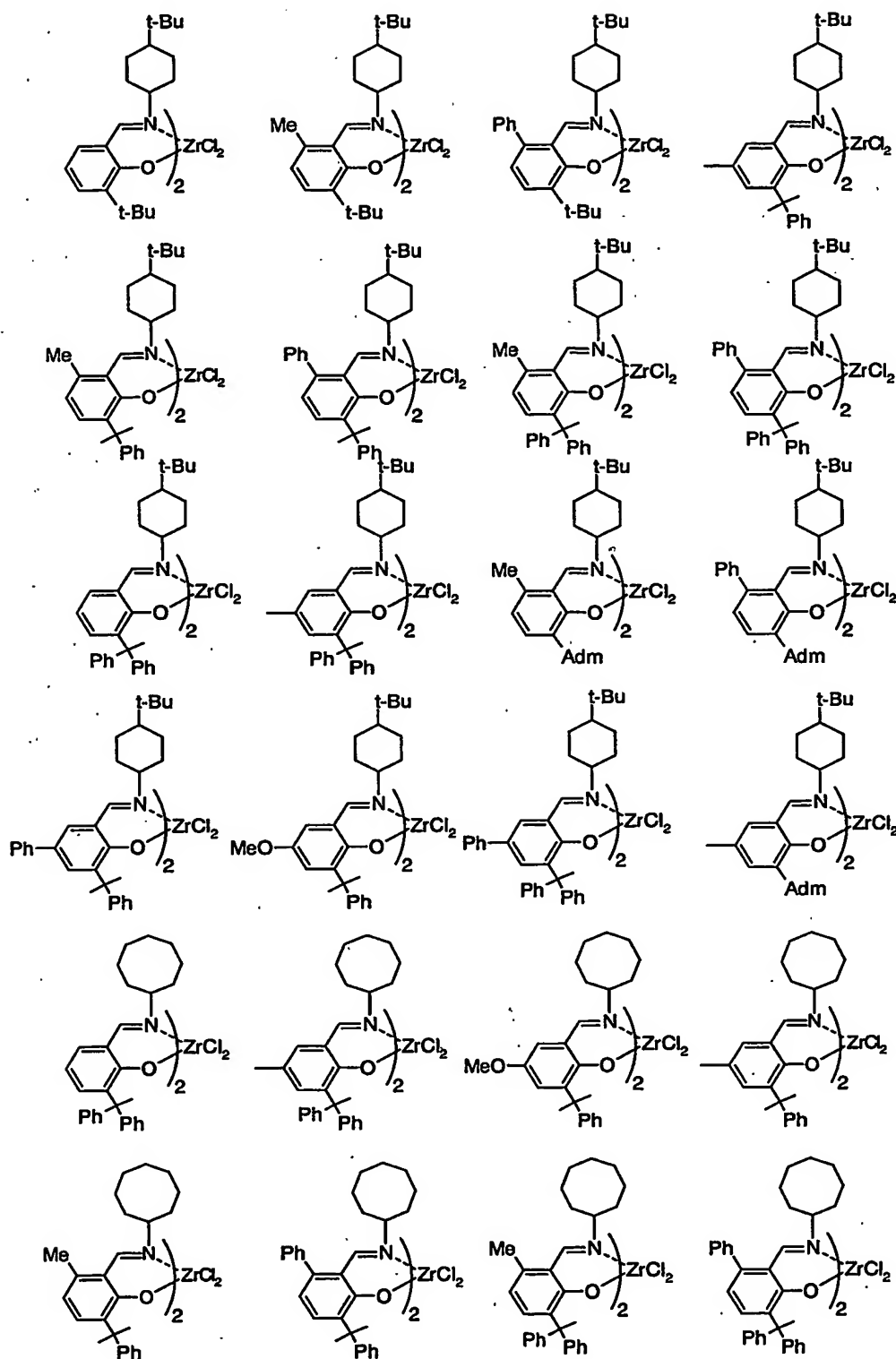
- 25 以下に、上記一般式 [III] で表される第 4 族遷移金属化合物の具体的な例を示すが、これらに限定されるものではない。









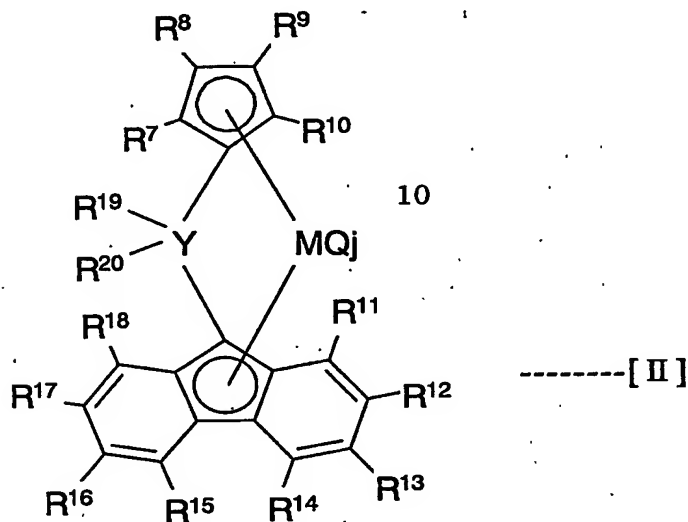


なお、上記例示中、Meはメチル基を、Etはエチル基を、t-Buはtert-ブチル基を、Phはフェニル基を示す。

本発明では、上記のような化合物において、ジルコニウム金属をチタン、ハフニウム等のジルコニウム以外の金属に置き換えた遷移金属化合物を用いることもできる。

(A2) 一般式[II]で表される第4族遷移金属化合物

- 5 本発明に係わる、一般式[II]で表される第4族遷移金属化合物は下記のような架橋性メタロセン化合物である。



- (式中、R⁷~R²⁰ は水素、炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよく、R⁷~R²⁰ までの隣接した置換基は互いに結合して環を形成してもよく、M は第4族遷移金属原子であり、Y は第14族原子であり、Q はハロゲン、炭化水素基、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一または異なる組合せで選んでもよく、j は1~4の整数である。)
- 20

- 具体的には、R⁷~R²⁰ の炭化水素基としては、炭素数1から20のアルキル基、炭素原子数7~20のアルキル基、炭素原子数6~20のアリール基等が挙げられる。例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、アリー
- 25 ル(allyl)基、n-ブチル基、tert-ブチル基、アミル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デカニル基、3-メチルペンチル基、1,1-ジエチルプロピル基、1,1-ジメチルブチル基、1-メチル-1-プロピルブチル基、1,1-プロピルブチル基、1,1-ジメチル-2-メチルプロピル基、1-メチル

-1-イソプロピル-2-メチルプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、フェナントリル基、アントラセニル基、ベンジル基、クミル基、メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基、N-メチルアミノ基、N,N-ジ

5 メチルアミノ基、N-フェニルアミノ基等が挙げられる。

ケイ素含有基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジフェニルメチルシリル基、ジメチルフェニルシリル基等を挙げることができる。

また、R¹⁹、R²⁰ が互いに結合して環を形成したシクロヘキシル基、シクロペンチル基、アダマンチル基等も挙げられる。

10 更に、R¹⁹、R²⁰ の好ましい形態として挙げられるのが、R¹⁹、R²⁰ のうち少なくとも1つは無置換アリール基または置換アリール基である。この場合、いずれも無置換アリール基または置換アリール基である時は R¹⁹ と R²⁰ が同一でも異な

15 ってもよい。更に具体的に述べると、R¹⁹、R²⁰ が無置換アリール基あるいは置換アリール基で場合には、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、ターフェニル基、フェナントリル基、アントラセニル基等の炭素原子数が 6~30、好ましくは 6~20 のアリール基、あるいはトリル基、iso-プロピルフェニル基、tert-ブチルフェニル基、エチルフェニル基、ジメチルフェニル基、ジ-tert-ブチルフェニル基等のアルキル置換アリール基等が挙げられる。また、これらのアリール基に

20 ハロゲン原子、炭素原子数 1~30、好ましくは 1~20 のアルキル基またはアルコキシ基、炭素原子数 6~30、好ましくは 6~20 のアリール基またはアリーロキシ基等の置換基が 1~5 個置換した置換アリール基等や、クロロフェニル基やジクロロフェニル基、フルオロフェニル基、ジフルオロフェニル基、トリフルオロメチルフェニル基、ジ(トリフルオロメチル)フェニル基等のハロゲン含有炭化水素基等も挙げられる。

25 シクロペンタジエニル配位子とフルオレニル配位子を結ぶ共有結合原子 Y は第 14 族原子であり、炭素原子、ケイ素原子、ゲルマニウム原子であり、アルキレン基、置換アルキレン基、シリレン基、置換シリレン基等である。具体的には、例えば -C(C₆H₅)₂-、-C(C₆H₅)(p-CH₃C₆H₅)-、-C(p-CH₃C₆H₅)(p-C₆H₅)-、-C(tert-BuC₆H₅)(tert-BuC₆H₅)-、-SiC(C₆H₅)₂-、-Si(C₆H₅)

(p-CH₃C₆H₅)-、-Si(p-CH₃C₆H₅)(p-CH₃C₆H₅)-、-Si(tert-BuC₆H₅)(tert-BuC₆H₅)-等の炭素数が 6~20 の不飽和炭化水素基等から成る架橋部が挙げられる。

Q はハロゲン、炭化水素基、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一または異なる組合せで選ばれる。j は 1~4 の整数であり、j が 2 以上の時は、Q は互いに同一でも異なってもよい。

ハロゲンの具体例としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素であり、炭化水素基の具体例としては前記と同様のものが挙げられる。

アニオン配位子の具体例としては、メキシ、tert-ブトキシ、フェノキシ等のアルコキシ基、アセテート、ベンゾエート等のカルボキシレート基、メシレート、トシレート等のスルフォネート基が挙げられる。

孤立電子対で配位可能な中性配位子の具体例としては、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルメチルホスフィン等の有機リン化合物、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン等のエーテル類が挙げられる。Q は、少なくとも一つがハロゲンまたはアルキル基であることが好ましい。

以下に、上記一般式[II]で表される第 4 族遷移金属化合物の具体的な例を示すが、これらに限定されるものではない。

ジ(m-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)

ル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-イソプロピルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-tert-ブチルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロペンチリデン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、アダマンチリデン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロペンチリデン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、アダマンチリデン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロプロピリデン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジメチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロブチリデン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジメチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロペンチリデン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジメチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジメチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロヘプチリデン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジメチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、

シクロプロピリデン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ tert-フルオレニル)ジルコニ
ウムジクロリド、シクロブチリデン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ tert-フルオレ
ニル)ジルコニウムジクロリド、シクロペンチリデン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ
tert-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン(シクロペンタジ
エニル)(3,6-ジ tert-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロヘプチリデン
(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ tert-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シ
クロプロピリデン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジクミル-フルオレニル)ジルコニ
ウムジクロリド、シクロブチリデン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジクミル-フルオ
レニル)ジルコニウムジクロリド、シクロペンチリデン(シクロペンタジエニル)(3,6-
ジクミル-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン(シクロペンタ
ジエニル)(3,6-ジクミル-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロヘプチリ
デン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジクミル-フルオレニル)ジルコニウムジクロリ
ド、シクロプロピリデン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ tert-フルオレニル)ジル
コニウムジブロミド、シクロブチリデン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ tert-フル
オレニル)ジルコニウムジブロミド、シクロペンチリデン(シクロペンタジエニル)(3,6
-ジ tert-フルオレニル)ジルコニウムジブロミド、シクロヘキシリデン(シクロペン
タジエニル)(3,6-ジ tert-フルオレニル)ジルコニウムジブロミド、シクロヘプチリ
デン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ tert-フルオレニル)ジルコニウムジブロミ
ド、シクロプロピリデン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ tert-フルオレニル)ジル
コニウムジクロリド、シクロブチリデン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ tert-フル
オレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロペンチリデン(シクロペンタジエニル)(2,7
-ジ tert-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン(シクロペン
タジエニル)(2,7-ジ tert-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロヘプチリ
デン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ tert-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、
シクロプロピリデン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフル
オレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロブチリデン(シクロペンタジエニル)(オクタ
メチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロペンチリ
デン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジ
ルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオ

- クタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロヘプチリデン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロプロピリデン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジブロミド、シクロブチリデン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジブロミド、シクロペンチリデン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジブロミド、シクロヘキシリデン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジブロミド、シクロヘプチリデン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジブロミド、シクロプロピリデン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジメチル、シクロブチリデン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジメチル、シクロペンチリデン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジメチル、シクロヘキシリデン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジメチル、シクロヘプチリデン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジメチル、ジ n -ブチルメチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジメチル、ジ n -ブチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ n -ブチルメチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ n -ブチルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ n -ブチルメチレン(シクロペンタジエニル)(ベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ n -ブチルメチレン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ n -ブチルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ n -ブチルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジイソブチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジイソブチルメチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコ

- ニウムジクロリド、ジイソブチルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジイソブチルメチレン(シクロペンタジエニル)(ベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジイソブチルメチレン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジイソブチルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジイソブチルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル)(ベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェネチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェネチルメチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェネチルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェネチルメチレン(シクロペンタジエニル)(ベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェネチルメチレン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェネチルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェネチルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(ベンズヒドリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(ベンズヒドリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(ベンズヒドリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフ

- ルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(ベンズヒドリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(ベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(ベンズヒドリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(ベンズヒドリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(ベンズヒドリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(グミル)メチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(クミル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(クミル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(クミル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(クミル)メチレン(シクロペンタジエニル)(ベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(クミル)メチレン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(クミル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(クミル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(1-フェニル-エチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(1-フェニル-エチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(1-フェニル-エチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(1-フェニル-エチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(1-フェニル-エチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(1-フェニル-エチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(シクロヘキシルメチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(シクロヘキシルメチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(ベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(1-シクロヘキシル-エチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタヒドロジベ

ンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(シクロペンチルメチル)メチレン(シ
 クロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウ
 ムジクロリド、ジ(シクロペンチルメチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(ベンゾフ
 ルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(シクロペンチルメチル)メチレン(シクロペ
 5 ンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(シクロペンチル
 メチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジル
 コニウムジクロリド、ジ(シクロペンチルメチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オ
 クタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(ナ
 フチルメチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ tert-ブチルフルオレニ
 10 ル)ジルコニウムジクロリド、ジ(ナフチルメチル)メチレン(シクロペンタジエニ
 ル)(3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(ナフチルメチ
 ル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニ
 ル)ジルコニウムジクロリド、ジ(ナフチルメチル)メチレン(シクロペンタジエニ
 ル)(ベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(ナフチルメチル)メチレン(シ
 15 クロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(ナフチル
 メチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジル
 コニウムジクロリド、ジ(ナフチルメチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメ
 チルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(ビフェニ
 ルメチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、
 20 ジ(ビフェニルメチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ tert-ブチルフル
 オレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(ビフェニルメチル)メチレン(シクロペンタジ
 エニル)(3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(ビフェニ
 ルメチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフル
 オレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(ビフェニルメチル)メチレン(シクロペンタジ
 25 エニル)(ベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(ビフェニルメチル)メチ
 レン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ
 (ビフェニルメチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタヒドロジベンゾフルオ
 レニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(ビフェニルメチル)メチレン(シクロペンタジエ
 ニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリ

- ド、ジメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(ベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(ベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(オクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロペンチリデン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、アダマンチリデン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジエチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロペンチリデン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、アダマンチリデン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ tert-ブチルフルオ

- レニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジエチルメチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、モノフェニルモノメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、モノフェニルモノメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、モノフェニルモノメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル)ハフニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル)ハフニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル)ハフニウムジクロリド、モノフェニルモノメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル)チタニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル)チタニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル)チタニウムジクロリド、モノフェニルモノメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、モノフェニルモノメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、

ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、モノフェニルモノメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ

5 (p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、モノフェニルモノメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ハフニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ハフニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジ

10 ベンゾフルオレニル)ハフニウムジクロリド、モノフェニルモノメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)チタニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)チタニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)チタニウムジクロリド、ジ

15 (p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-tert-ブチルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-tert-ブチルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ-t-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ

20 (p-tert-ブチルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-tert-ブチルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-n-ブチルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-n-ブチルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-n-ブチルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-n-ブチルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)

ル)(2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(p-トリル)(フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-イソプロピルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-tert-ブチルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジメチル、(p-トリル)(フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-イソプロピルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-tert-ブチルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジメチル、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(p-トリル)(フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-イソプロピルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-tert-ブチルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-tert-ブチルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジメチル、(p-トリル)(フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-イソプロピルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-tert-ブチルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-tert-ブチルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(p-tert-ブチルフェニル)(フェニル)メチレン(シクロペンタジエ

ニル)(2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(p-tert-ブチル
 フェニル)(フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチルフルオレニル)
 ジルコニウムジクロリド、(p-tert-ブチルフェニル)(フェニル)メチレン(シクロペン
 タジエニル)(3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(p-n-エチ
 5 ルフェニル)(フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウ
 ムジクロリド、(p-n-エチルフェニル)(フェニル)メチレン(シクロペンタジエニ
 ル)(2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(p-n-エチルフェニ
 ル)(フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチルフルオレニル)ジルコ
 ニウムジクロリド、(p-n-エチルフェニル)(フェニル)メチレン(シクロペンタジエニ
 10 ル)(3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(4-ビフェニル)(フ
 エニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、
 (4-ビフェニル)(フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ-tert-ブチルフ
 ルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(4-ビフェニル)(フェニル)メチレン(シクロペ
 ンタジエニル)(2,7-ジメチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(4-ビフェニ
 15 ル)(フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)
 ジルコニウムジクロリド、ジ(4-ビフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(フルオ
 レニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(4-ビフェニル)メチレン(シクロペンタジエニ
 ル)(2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(4-ビフェニル)メ
 チレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、
 20 ジ(4-ビフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ-t-ブチルフルオレニル)
 ジルコニウムジクロリド、または上記記載化合物の「シクロペンタジエニル」を
 「(3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル)」や「(3,5-ジメチル-シクロペン
 タジエニル)」等変えた化合物、ジルコニウムをハフニウム、チタニウム等に変え
 た化合物なども同様に挙げられる。

25 ただし、本発明の架橋メタロセン化合物は、上記の例示化合物に何ら限定
 されるものではなく、一般式[II]の要件を満たす全ての化合物を包含するもの
 である。

本発明の上記一般式[II]で表される架橋性メタロセン化合物は公知の方
 法によって製造可能であり、特に製造法が限定されるわけではない。公知の

製造方法として例えば、本出願人による WO01/27174 号公報が挙げられる。

また、本発明においては前記一般式[II]で表わされる第 4 族遷移金属化合物以外に、配位子としてシクロペンタジエニル骨格を含有する第 4 族遷移金属化合物 (A2') を用いて本発明のエチレン系重合体を製造することも可能

5 である。このような第 4 族遷移金属化合物 (A2') としては特に制限はないが、好ましく使用されるメタロセン化合物としては、例えばビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムエトキシシクロリド、
10 ビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルホナト)、ビス(エチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(プロチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(メチルプロピルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(メチルブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、
15 ビス(メチルブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルホナト)、ビス(トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(テトラメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ヘキシルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドなどが挙げられる。

20 上記のようなメタロセン化合物 (A2') の中でも、配位子として 2 つのシクロペンタジエニル骨格を含有し、この 2 つのシクロペンタジエニル骨格同士が第 14 族原子を会して結合した第 4 族遷移金属化合物であることが好ましく、C2 対称を有するキラルな構造のメタロセン化合物 (A2'') を使用することがより好ましい。C2 対称を有するキラルな構造のメタロセン化合物 (A2'') としては、
25 rac-エチレン-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-エチレン-ビス(テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2,3,5-トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(4-フェニルインデニル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス

{1-[2-メチル-4-(1-ナフチル)インデニル]}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-[2-メチル-4-(2-ナフチル)インデニル]}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-[2-メチル-4-(1-アントリル)インデニル]}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-[2-メチル-4-(9-アントリル)インデニル]}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-[2-メチル-4-(9-フェナントリル)インデニル]}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-[2-メチル-4-(o-クロロフェニル)インデニル]}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-[2-メチル-4-(ペンタフルオロフェニル)インデニル]}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-エチル-4-フェニルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-[2-エチル-4-(1-ナフチル)インデニル]}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-[2-エチル-4-(9-フェナントリル)インデニル]}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-n-プロピル-4-フェニルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-[2-n-プロピル-4-(1-ナフチル)インデニル]}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-[2-n-プロピル-4-(9-フェナントリル)インデニル]}ジルコニウムジクロリドなどを好ましい例として挙げられる。

上記した第4族遷移金属化合物(A2)、(A2')は、異なる二種以上の化合物を使用することもできる。

本発明に係わる重合用触媒において、(A1)前記一般式[I]で表わされる第4族遷移金属化合物、(A2)前記一般式[II]で表わされる第4族遷移金属化合物とともに用いられる、(b-1)有機金属化合物、(b-2)有機アルミニウムオキシ化合物、および(b-3)遷移金属化合物(A1)、(A2)と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物については、本出願人による特開平11-315109号公報やEP0874005A1中に開示された化合物を制限無く使用することができる。

(b-1)有機金属化合物としては、有機アルミニウム化合物が好ましく、1種単独または2種以上を組み合わせ用いられる。(b-2)有機アルミニウムオキシ化合物としては、トリアルキルアルミニウム、トリクロアルキルアルミニウムから調製されたアルミノキサンが好ましく、トリメチルアルミニウムまたはトリイソブチル

アルミニウムから調製された有機アルミニウムオキシ化合物が特に好ましい。このような有機アルミニウムオキシ化合物は、1 種単独または 2 種以上を組み合わせ用いられる。(b-3) 遷移金属化合物 (A1)、(A2) と反応してイオン対を形成する化合物としては、特開平 1-501950 号公報、特開平 1-502036 号公報、特開平 3-179005 号公報、特開平 3-179006 号公報、特開平 3-207703 号公報、特開平 3-207704 号公報、US5321106 号などに記載されたルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物や、さらにはヘテロポリ化合物およびイソポリ化合物を制限無く使用することができる。

本発明に係る遷移金属化合物を触媒とする場合、助触媒成分としてのメチルアルミノキサン等の有機アルミニウムオキシ化合物 (b-2) とを併用すると、オレフィン化合物に対して非常に高い重合活性を示す。また助触媒成分としてトリフェニルカルボニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート等のイオン化イオン性化合物 (b-3) を用いると良好な活性で非常に分子量の高いオレフィン重合体を得られる。

また、本発明に係るオレフィン重合用触媒は、上記第 4 族遷移金属化合物 (A1) 及び (A2) と、(b-1) 有機金属化合物、(b-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および (b-3) 遷移金属化合物 (A1) 及び遷移金属化合物 (A2) と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも 1 種の化合物 (B) が、後述するような固体状担体 (C) に担持されて用いられる。

(C) 固体状担体

本発明で用いられる (C) 固体状担体は、無機または有機の化合物であって、顆粒状ないしは微粒子状の固体である。

このうち無機化合物としては、多孔質酸化物、無機塩化物、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物が好ましい。

多孔質酸化物として、具体的には SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO_2 等、またはこれらを含む複合物または混合物を使用、例えば天然または合成ゼオライト、 $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-MgO}$ 等を使用することができる。これらのうち、 SiO_2 および／または Al_2O_3 を主成分とするものが好ましい。

なお、上記無機酸化物は、少量の Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 CaCO_3 、 MgCO_3 、 Na_2SO_4 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 BaSO_4 、 KNO_3 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O 等の炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酸化物成分を含有していても差し支ない。

- 5 このような多孔質酸化物は、種類および製法によりその性状は異なるが、本発明に好ましく用いられる担体は、粒径が $0.2 \sim 300 \mu\text{m}$ 、好ましくは $1 \sim 200 \mu\text{m}$ であって、比表面積が $50 \sim 1200 \text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $100 \sim 1000 \text{m}^2/\text{g}$ の範囲にあり、細孔容積が $0.3 \sim 30 \text{cm}^3/\text{g}$ の範囲にあることが望ましい。このような担体は、必要に応じて $100 \sim 1000^\circ\text{C}$ 、好ましくは $150 \sim 700^\circ\text{C}$ で焼成して使用される。

無機塩化物としては、 MgCl_2 、 MgBr_2 、 MnCl_2 、 MnBr_2 等が用いられる。無機塩化物は、そのまま用いてもよいし、ボールミル、振動ミルにより粉碎した後に用いてもよい。また、アルコール等の溶媒に無機塩化物を溶解させた後、析出剤によってを微粒子状に析出させたものを用いることもできる。

- 15 本発明で用いられる粘土は、通常粘土鉱物を主成分として構成される。また、本発明で用いられるイオン交換性層状化合物は、イオン結合等によって構成される面が互いに弱い結合力で平行に積み重なった結晶構造を有する化合物であり、含有するイオンが交換可能なものである。大部分の粘土鉱物はイオン交換性層状化合物である。また、これらの粘土、粘土鉱物、イオン交換性層状化合物としては、天然産のものに限らず、人工合成物を使用することもできる。

また、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物として、粘土、粘土鉱物、また、六方細密パッキング型、アンチモン型、 CdCl_2 型、 CdI_2 型等の層状の結晶構造を有するイオン結晶性化合物等を例示することができる。

- 25 このような粘土、粘土鉱物としては、カオリン、ベントナイト、木節粘土、ガイロメ粘土、アロフェン、ヒシングル石、パイロフィライト、ウンモ群、モンモリロナイト群、パーミキュライト、リョクデイ石群、パリゴルスカイト、カオリナイト、ナクライト、ディッカイト、ハロイサイト等が挙げられ、イオン交換性層状化合物としては、 $\alpha\text{-Zr}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\alpha\text{-Zr}(\text{KPO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 、

α -Ti(HAsO₄)₂·H₂O、 α -Sn(HPO₄)₂·H₂O、 γ -Zr(HPO₄)₂、 γ -Ti(HPO₄)₂、 γ -Ti(NH₄PO₄)₂·H₂O 等の多価金属の結晶性酸性塩等が挙げられる。

このような粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物は、水銀圧入法で測定した半径 20 Å 以上の細孔容積が 0.1cc/g 以上のものが好ましく、0.3 ~ 5cc/g のものが特に好ましい。ここで、細孔容積は、水銀ポロシメーターを用いた水銀圧入法により、細孔半径 20~3×10⁴ Å の範囲について測定される。

半径 20 Å 以上の細孔容積が 0.1cc/g より小さいものを担体として用いた場合には、高い重合活性が得られにくい傾向がある。

本発明で用いられる粘土、粘土鉱物には、化学処理を施すことも好ましい。

- 10 化学処理としては、表面に付着している不純物を除去する表面処理、粘土の結晶構造に影響を与える処理等、何れも使用できる。化学処理として具体的には、酸処理、アルカリ処理、塩類処理、有機物処理等が挙げられる。酸処理は、表面の不純物を取り除くほか、結晶構造中の Al、Fe、Mg 等の陽イオンを溶出させることによって表面積を増大させる。アルカリ処理では粘土の結晶
- 15 構造が破壊され、粘土の構造の変化をもたらす。また、塩類処理、有機物処理では、イオン複合体、分子複合体、有機誘導体等を形成し、表面積や層間距離を変えることができる。

- 本発明で用いられるイオン交換性層状化合物は、イオン交換性を利用し、層間の交換性イオンを別の大きな嵩高いイオンと交換することにより、層間が
- 20 拡大した状態の層状化合物であってもよい。このような嵩高いイオンは、層状構造を支える支柱的な役割を担っており、通常、ピラーと呼ばれる。また、このように層状化合物の層間に別の物質を導入することをインターカレーションという。インターカレーションするゲスト化合物としては、TiCl₄、ZrCl₄ 等の陽イオン性無機化合物、Ti(OR)₄、Zr(OR)₄、PO(OR)₃、B(OR)₃ 等の金属アルコキシド (R は炭化水素基等)、[Al₁₃O₄(OH)₂₄]⁷⁺、[Zr₄(OH)₁₄]²⁺、
- 25 [Fe₃O(OCOCH₃)₆]⁺等の金属水酸化物イオン等が挙げられる。これらの化合物は単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。また、これらの化合物をインターカレーションする際に、Si(OR)₄、Al(OR)₃、Ge(OR)₄ 等の金属アルコキシド (R は炭化水素基等) 等を加水分解して得た重合物、SiO₂ 等のコロイド

状無機化合物等を共存させることもできる。また、ピラーとしては、上記金属水酸化物イオンを層間にインターカレーションした後に加熱脱水することにより生成する酸化物等が挙げられる。

本発明で用いられる粘土、粘土鉱物、イオン交換性層状化合物は、そのまま用いてもよく、またボールミル、ふるい分け等の処理を行った後に用いてもよい。また、新たに水を添加吸着させ、あるいは加熱脱水処理した後に用いてもよい。さらに、単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

これらのうち、好ましいものは粘土または粘土鉱物であり、特に好ましいものはモンモリロナイト、バーミキュライト、ペクトライト、テニオライトおよび合成雲母である。

有機化合物としては、粒径が 10~300 μ m の範囲にある顆粒状ないしは微粒子状固体を挙げることができる。具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン等の炭素原子数が 2~14 のオレフィンを主成分として生成される(共)重合体またはビニルシクロヘキサン、スチレンを主成分として生成される(共)重合体、およびそれらの変成体を例示することができる。

本発明に係るオレフィン重合用触媒は、上記遷移金属化合物(A1)及び(A2)、(b-1)有機金属化合物、(b-2)有機アルミニウムオキシ化合物、および(b-3)イオン化イオン性化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物(B)、固体状担体(C)と共に、必要に応じて特定の有機化合物成分(D)を含むこともできる。このような有機化合物成分としては本出願人による特開平 11-315109号公報や EP0874005A1 中に開示された化合物を制限無く使用することができる。

重合の際には、各成分の使用法、添加順序は任意に選ばれるが、以下のような方法を例示することができる。

[1] 成分(A1)及び成分(B)を担体(C)に担持した触媒成分、成分(A2)及び成分(B)を担体(C)に担持した触媒成分を任意の順序で重合器に添加する方法。

[2] 成分(A1)と成分(A2)と成分(B)とを担体(C)に担持した触媒成分を重合器に添加する方法。

上記[1]の方法においては、各触媒成分の少なくとも2つ以上は予め接触されていてもよい。

成分(B)が担持されている上記[1]及び[2]の各方法においては、必要に応じて担持されていない成分(B)を、任意の順序で添加してもよい。この場合成分(B)は、同一でも異なってもよい。

また、上記[1]及び[2]の担体(C)に成分(A1)、成分(A2)および成分(B)が担持された固体触媒成分は、オレフィンが予備重合されていてもよく、予備重合された固体触媒成分上に、さらに、触媒成分が担持されていてもよい。

上記[1]における成分(A1)及び成分(B)の担体(C)への担持、あるいは成分(A2)及び成分(B)の担体(C)への担持は公知の方法に準じて容易に行うことができる。また、上記[2]における成分(A1)、成分(A2)及び成分(B)の担体(C)への担持は、以下の様に行うのが好ましい。

一つは、予め成分(A1)と成分(A2)を予備接触させた後、成分(B)が担持された担体(C)に接触させる方法であり、もう一つは、先ず成分(A1)〔あるいは成分(A2)〕を成分(B)が担持された担体(C)に接触させた後、次いで成分(A2)〔あるいは成分(A1)〕をこの成分(A1)〔あるいは成分(A2)〕及び成分(B)が担持された担体(C)に接触させる方法である。特に好ましくは、前者の、予め成分(A1)と成分(A2)を予備接触させた後、成分(B)が担持された担体(C)に接触させる方法である。

具体的には、成分(A1)と成分(A2)を任意の比率で不活性化炭化水素系溶媒中に溶解させ、次いで成分(B)が担持された担体(C)に不活性化炭化水素系溶媒中で接触させることにより成分(A1)、成分(A2)及び成分(B)を担体(C)へ担持させる方法である。

担持に用いる不活性化炭化水素溶媒としては具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン等の脂環族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素またはこれらの混合物等を挙げることができる。成分(A1)と成分(A2)の予備接触時間は、通常0～

5 時間、好ましくは 0～1 時間、特に好ましくは 0～20 分であり、その後の成分 (B) が担持された担体 (C) に接触させる時間は、通常 0～24 時間、好ましくは 0～5 時間、特に好ましくは 0～2 時間である。これらの担持操作は、通常 -50～200℃、好ましくは -50～50℃、特に好ましくは 0～40℃で行われる。成分 (A1) と成分 (A2) は、製造したいポリオレフィンの分子量及び分子量分布から任意に決定でき、その成分 (A1) と成分 (A2) のモル比 $[(A1)/(A2)]$ は、成分 (A1) と成分 (A2) のそれぞれのオレフィン重合活性から求めることができる。 $[(A1)/(A2)]$ は、通常 0.03～30、好ましくは、0.06～15 である。

10 なお、担体 (C) に担持された成分 (A1) 及び成分 (A2) 中の全遷移金属原子 (M) は、誘導結合プラズマ発光分析法 (ICP 分析法) により求めることができる。

成分 (b-1) は、成分 (b-1) と、成分 (A1) 及び成分 (A2) 中の全遷移金属原子 (M) とのモル比 $[(b-1)/M]$ が、通常 0.01～100000、好ましくは 0.05～50000 となるような量で用いられる。成分 (b-2) は、成分 (b-2) 中のアルミニウム原子と、成分 (A1) 及び成分 (A2) 中の全遷移金属原子 (M) とのモル比 $[(b-2)/M]$ が、通常 10～500000、好ましくは 20～100000 となるような量で用いられる。成分 (b-3) は、成分 (b-3) と、成分 (A1) 及び成分 (A2) 中の全遷移金属原子 (M) とのモル比 $[(b-3)/M]$ が、通常 1～10、好ましくは 1～5 となるような量で用いられる。

20 成分 (D) は、成分 (B) が成分 (b-1) の場合には、モル比 $[(D)/(b-1)]$ が通常 0.01～10、好ましくは 0.1～5 となるような量で、成分 (B) が成分 (b-2) の場合には、モル比 $[(D)/(b-2)]$ が通常 0.001～2、好ましくは 0.005～1 となるような量で、成分 (B) が成分 (b-3) の場合には、モル比 $[(D)/(b-3)]$ が通常 0.01～10、好ましくは 0.1～5 となるような量で用いられる。

25 本発明に係るオレフィンの重合方法では、上記した重合用触媒の存在下に、オレフィンを重合または共重合することによりオレフィン重合体を得る。

本発明では、重合は溶解重合、懸濁重合等の液相重合法または気相重合法のいずれにおいても実施できる。

液相重合法において用いられる不活性炭化水素媒体として具体的には、

プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油等の脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン等の脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素またはこれらの混合物等を挙げることができ、オレフィン自身を溶媒として用いることもできる。

上記のようなオレフィン重合用触媒を用いて、オレフィンの重合を行うに際して、成分(A1)及び(A2)は、反応容積 1 リットル当り、通常 10^{-12} ~ 10^{-1} モル、好ましくは 10^{-8} ~ 10^{-2} モルになるような量で用いられ、必要に応じて上述の特定の有機化合物成分(D)を含むこともできる。

また、このようなオレフィン重合用触媒を用いたオレフィンの重合温度は、通常 -50 ~ $+200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは 0 ~ $+170^{\circ}\text{C}$ 、特に好ましくは $+60$ ~ $+170^{\circ}\text{C}$ の範囲である。重合圧力は、通常、常圧~ $100\text{kg}/\text{cm}^2$ 、好ましくは常圧~ $50\text{kg}/\text{cm}^2$ の条件下であり、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる 2 段以上に分けて行うことも可能である。

得られるオレフィン重合体の分子量は、重合系に水素を存在させるか、または重合温度を変化させることによって調節することができる。さらに、使用する成分(B)の違いにより調節することもできる。

このようなオレフィン重合用触媒により重合することができるオレフィンとしては既に述べた通りであるが、必要に応じて、炭素原子数が 3~30、好ましくは 5~20 の環状オレフィン、たとえばシクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン等；極性モノマー、たとえば、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、無水マレイン酸等；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸等の α , β -不飽和カルボン酸エステル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル等の不飽和グリシジル類；フッ化ビニル、塩化ビニル等のハロゲン化オレフィン類等を併用してもよい。

また、オレフィンとして、ビニルシクロヘキサン、ジエンまたはポリエン等を用い

することもできる。さらに、オレフィンとして、スチレン等の芳香族ビニル化合物、ジビニルベンゼン等の官能基含有スチレン誘導体等を併用することもできる。

このようにして得られたエチレン系重合体粒子は、以下のような方法によりペレット化してもよい。

- 5 (1) エチレン系重合体粒子および所望により添加される他の成分を、押出機、ニーダー等を用いて機械的にブレンドして、所定の大きさにカットする方法。
- (2) エチレン系重合体および所望により添加される他の成分を適当な良溶媒（例えば、ヘキサン、ヘプタン、デカン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエンおよびキシレン等の炭化水素溶媒）に溶解し、次いで溶媒を除去、しかる後に
10 押出機、ニーダー等を用いて機械的にブレンドして、所定の大きさにカットする方法。

本発明に係わるエチレン系重合体には、本発明の目的を損なわない範囲で、耐候性安定剤、耐熱安定剤、帯電防止剤、スリップ防止剤、アンチブロッ
キング剤、防曇剤、滑剤、染料、核剤、可塑剤、老化防止剤、塩酸吸収剤、
15 酸化防止剤などの添加剤やカーボンブラック、酸化チタン、チタンイエロー、フタロシアニン、イソインドリノン、キナクリドン化合物、縮合アゾ化合物、群青、コバルトブルー等の顔料が必要に応じて配合されていてもよい。

本発明に係るエチレン系重合体は、ブロー成形体、インフレーション成形体、キャスト成形体、押出ラミ成形体、パイプや異形などの押出成形体、発泡成
20 形体、射出成形体などに成形することができる。さらに繊維、モノフィラメント、不織布などに使用することができる。これらの成形体には、エチレン系重合体からなる部分と、他の樹脂からなる部分とを含む成形体（積層体等）が含まれる。なお、該エチレン系重合体は成形過程で架橋されたものを用いてもよい。
本発明に係るエチレン系重合体を、上記の成形体の中で、ブロー成形体およびパイプや異形などの押出成形体に用いると優れた特性を与えるので好まし
25 い。

本発明のエチレン系重合体は、ブロー成形により、ボトル容器、工業薬品缶、ガソリントankなどに成形することができる。これらの成形体には、エチレン系重合体からなる部分と、他の樹脂からなる部分とを含む成形体（積層体等）

が含まれる。また、エチレン系重合体単層で成形することもできる。

内容液には塩素系漂白剤に代表される漂白剤一般や、界面活性剤にも好適に用いることが可能である。

5 本発明のエチレン系重合体は、パイプや射出成形により成形されるパイプ用継ぎ手などに成形することができる。これらの成形体には、エチレン(共)重合体からなる部分と、他の樹脂からなる部分とを含む成形体(積層体等)が含まれる。また、エチレン系共重合体単層で成形することもできる。

10 これらの成形体は酸化チタンあるいはフタロシアニン等の着色剤を用いて着色することもできる。また、酸化防止剤や帯電防止剤等の添加剤を加えて機能を付与した成形体として使用することができる。

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

15 なお、本実施例において、エチレン/ヘキセン共重合体中のヘキセン含量はFT-IR (SHIMAZU FTIR-8200D)を用いて決定した。固体成分及び固体触媒成分中の遷移金属原子濃度、Al濃度は誘導結合プラズマ発光分析法(ICP分析法)により決定した。

極限粘度 ($[\eta]$)

20 デカリン溶媒を用いて、135℃で測定した値である。すなわち造粒ペレット約20mgをデカリン15mlに溶解し、135℃のオイルバス中で比粘度 η_{sp} を測定する。このデカリン溶液にデカリン溶媒を5ml追加して希釈後、同様にして比粘度 η_{sp} を測定する。この希釈操作をさらに2回繰り返し、濃度(C)を0に外挿した時の η_{sp}/C の値を極限粘度として求める(下式参照)。

$$[\eta] = \lim (\eta_{sp}/C) \quad (C \rightarrow 0)$$

密度 (d)

25 190℃に設定した神藤金属工業社製油圧式熱プレス機を用い、100kg/cm²の圧力で0.5mm厚のシートを成形し(スペーサー形状; 240×240×0.5mm厚の板に45×45×0.5mm、9個取り)、20℃に設定した別の神藤金属工業社製油圧式熱プレス機を用い、100kg/cm²の圧力で圧縮することで冷却して測定用試料を作成した。熱板は5mm厚のSUS板を用いた。このプレスシート

を 120℃ で 1 時間 熱 処 理 し、1 時 間 か け て 直 線 的 に 室 温 ま で 徐 冷 し た の ち、密 度 勾 配 管 で 測 定 し た。

重量平均分子量 (Mw)、数平均分子量 (Mn) および低分子量成分と高分子量成分のポリマーブレンド比 (BR)

- 5 ウォーターズ社製 GPC-150C を用い以下のようにして測定した。分離カラムは、TSKgel GMH6-HT 及び TSKgel GMH6-HTL であり、カラムサイズはそれぞれ内径 7.5mm、長さ 600mm であり、カラム温度は 140℃ とし、移動相には o-ジクロロベンゼン (和光純薬工業) および酸化防止剤として BHT (武田薬品) 0.025 重量% を用い、1.0ml/min で移動させ、試料濃度は 0.1 重量% とし、
- 10 試料注入量は 500 μ l とし、検出器として示差屈折計を用いた。標準ポリスチレンは、分子量が $M_w < 1,000$ および $M_w > 4 \times 10^6$ については東ソー社製を用い、 $1,000 \leq M_w \leq 4 \times 10^6$ についてはプレッシャーケミカル社製を用いた。分子量計算は、ユニバーサル校正して、ポリエチレンに換算して求めた値である。

分子量曲線の分離

- 15 マイクロソフト社製エクセル (登録商標) 97 のビジュアル・ベーシックを用いてプログラムを作成した。分離する 2 つの曲線は対数正規分布として、収束計算により分子量分布曲線を分子量が異なる 2 つの曲線に分離した。分離した 2 つの曲線を再合成した曲線と GPC で実測した分子量曲線とを比較して、両者がほぼ一致するように初期値を変更しながら計算を実行する。計算は Log
- 20 (分子量) を 0.02 間隔に分割して行う。実測した分子量曲線の面積と分離した 2 つの曲線を再合成した曲線的面積とが 1 になるように強度を規格化し、各分子量における実測の強度 (高さ) と再合成した曲線の強度 (高さ) との差の絶対値を実測の強度 (高さ) で割った値が、分子量が 10,000 ~ 1,000,000 の範囲で 0.4 以下、好ましくは 0.2 以下、より好ましくは 0.1 以下であり、2 つに分
- 25 離したピークの最大位置では 0.2 以下、好ましくは 0.1 以下となるまで曲線の分離計算を繰り返す。この際、低分子量側に分離されたピークの M_w/M_n と高分子量側に分離されたピークの M_w/M_n との差が 1.5 以下となるようにする。低分子量成分と高分子量成分のポリマーブレンド比 (BR) は下記式で算出した。

$$BR = S_L / S_H$$

S_L : GPC チャートにおける低分子量成分側の面積

S_H : GPC チャートにおける高分子量成分側の面積

MFR の測定

- 5 メルトフローレートは、下記のように測定する。すなわち、JIS K7210 に準じて製作されたテスター産業(株)製自動MFR測定計に、JIS K7210 に規定する寸法を満たすオリフィスを取付け、バレル(試料を入れる部分)を 190℃に昇温し、保持する。バレルに試料 4g を入れ、ピストンを装着し、気泡抜きを行い、6 分間予熱する。予熱後、2.16Kgまたは 21.6kg の荷重を加えて試料を押出し、
- 10 10 分間あたりに押し出される試料の重量を算出しメルトフローレートとする。

MT の測定

- メルトテンション(MT)は、溶融させたエチレン系重合体を一定速度で延伸したときの応力を測定することにより決定される。すなわち、東洋精機製作所製、MT 測定機を用い、樹脂温度 190℃、押し出し速度 15mm/分、巻取り速度
- 15 7.85m/分、ノズル径 2.09mmφ、ノズル長さ 8mm の条件で行った。

スウェル比の測定

- スウェル比は、下記のように測定する。すなわち、東洋精機製作所製 キャピログラフ-IB にノズル径 (D_0)=3.0mmφ、長さ(L)=3mm のノズルを取り付け、バレル(試料を入れる部分)を 190℃に昇温し、保持する。バレルに試料約
- 20 10g を入れ、ピストンを装着し、気泡抜きを行い、6 分間予熱する。予熱後、0.25、0.5、1、2.5、5、10、25sec⁻¹ の各ずり速度で試料を押出し、ノズル出口より 15mm 下方のストランド径 (D_i)をレーザー光線により測定する。このようにして測定したストランド径 (D_i)とノズル径 (D_0)との比 ($SR_i = D_i / D_0$)を求める。

- 半対数方眼紙に各ずり速度に対する SR_i をプロットし得られた曲線より、ずり
- 25 速度 9.98sec⁻¹ のときの値を読み取り、スウェル比とする。

流動の活性化エネルギー (E_a) の測定

E_a は下記のように測定する。すなわち、TA インストルメント社製ストレスレオメータ SR-5000 を用い、窒素雰囲気下、150℃、190℃、230℃の各温度にて 0.1rad/sec から 100rad/sec の測定周波数範囲にて溶融粘弾性測定を行う。

樹脂にせん断を加えるための治具としては直径 25mm の平行プレートを使用する。各温度で得られる流動曲線から 190℃を基準温度にマスターカーブを作成し、そのシフトファクター a_T の温度依存性から、アレニウスの式 $\log a_T = (E_a/2.303R)[(1/T)-(1/T_0)]$ (R : 気体定数, T : 絶対温度, T_0 : 基準温度)

5 を用いて E_a を算出する。

また、本実施例及び比較例で用いた第 4 族遷移金属化合物 (A1) および (A2) は、既述の方法によって合成した。

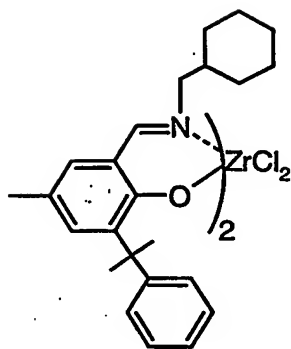
【固体成分 (E) の調製】

窒素流通下、150℃で 5 時間乾燥したシリカ (旭硝子社製) 30g を 466ml の
10 トルエンに懸濁した後、メチルアルモキサンのトルエン溶液 (Al 原子換算で 308mmol/ml) 134.3ml を 25℃で 30 分かけて滴下した。滴下終了後、30 分かけて 114℃まで昇温し、その温度で 4 時間反応させた。その後 60℃まで降温し、上澄み液をデカンテーションにより除去した。このようにして得られた固体成分をトルエンで 3 回洗浄した後、トルエンを加え、固体成分 (E) のトルエンス
15 ラリーを調製した。得られた固体成分 (E) の一部を採取し、濃度を調べたところ、スラリー濃度; 0.1189g/ml、Al 濃度; 0.8377mmol/ml であった。

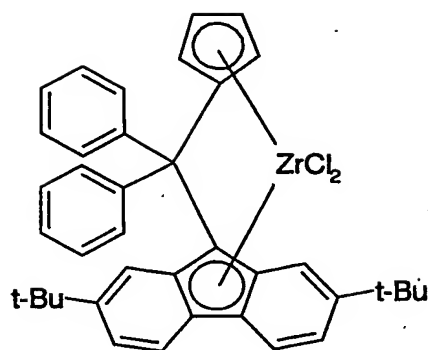
【実施例 1】

【固体触媒成分 (F) の調製】

窒素置換した 300ml のガラス製フラスコにトルエン 71.05ml を入れ、攪拌下、
20 上記で調製した固体成分 (E) のトルエンスラリー 8.95ml (固体部換算で 1.06g) を装入した。次に、下記化合物 (1) 0.0165mmol 及び下記化合物 (2) 0.0135mmol を含むトルエン溶液 20.0ml を 15 分かけて滴下し、室温で 1 時間反応させた。その後、上澄み液をデカンテーションにより除去し、ヘプタンで 3 回洗浄し、ヘプタン 100ml を加えて固体触媒成分 (F) のヘプタンスラリー
25 を調製した。得られた固体触媒成分 (F) のヘプタンスラリーの一部を採取して濃度を調べたところ、Zr 濃度; 0.000201mmol/ml、Al 濃度; 0.0615mmol/ml であった。



化合物(1)



化合物(2)

【重合】

十分に窒素置換した SUS 製 1 リットルオートクレーブに、室温でヘプタン 500ml を装入し、エチレンで液相および気相を飽和させた。その後、1-ヘキセンを 3ml、トリイソブチルアルミニウム(東ソーファインケム社製)のヘプタン溶液(アルミニウム原子換算 0.5mmol/ml)を 1.0ml、固体触媒成分(F) 0.746ml (ジルコニウム換算 0.00015mmol) 加え、80℃に昇温し、全圧が 8kg/cm²-G になるようエチレン/水素混合ガス(水素濃度:0.06mol%)を供給しながら、3 時間重合を行った。重合の停止は少量のメタノールを添加することにより行った。

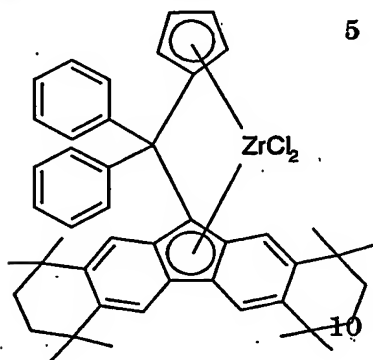
得られたポリマーをヘキサンで洗浄した後、80℃にて 10 時間減圧乾燥した。得られたエチレン/1-ヘキセン共重合体は、28.5gであり、ジルコニウム 1mmol 当たりの重合活性は 190kg/mmol であった。ヘキセン含量は 0.48mol%、 $[\eta]$ は 3.54dl/g、Mw、Mw/Mn、BR はそれぞれ 235000、15.25、53/47 であった。

【実施例 2】

【固体触媒成分(G)の調製】

窒素置換した 300ml のガラス製フラスコにトルエン 35.52ml を入れ、攪拌下、上記で調製した固体成分(E)のトルエンスラリー 4.48ml (固体部換算で 0.533g)を装入した。次に、上記実施例 1 で使用した化合物(1) 0.0128mmol 及び下記の化合物(3) 0.0022mmol を含むトルエン溶液 10.0ml を 15 分かけて滴下し、室温で 1 時間反応させた。その後、上澄み液をデカンテーションに

より除去し、ヘプタンで 3 回洗浄し、ヘプタン 100ml を加えて固体触媒成分 (G) のヘプタンスラリーを調製した。得られた固体触媒成分 (G) のヘプタンスラリーの一部を採取して濃度を調べたところ、Zr 濃度 ; 0.000105mmol/ml、Al 濃度 ; 0.0328mmol/ml であった。



化合物 (3)

【重合】

十分に窒素置換した SUS 製 1 リットルオートクレーブに、室温で n-ヘプタン 500ml を装入し、エチレンで液相および気相を飽和させた。その後、1-ヘキセンを 3ml、トリイソブチルアルミニウム (東ソーファインケム社製) のヘプタン溶液 (アルミニウム原子換算 0.5mmol/ml) を 1.0ml、固体触媒成分 (G) 0.762ml (ジルコニウム換算 0.00008mmol) 加え、80℃に昇温し、全圧が 8kg/cm²-G になるようエチレン/水素混合ガス (水素濃度 : 0.06mol%) を供給しながら、3 時間重合を行った。重合の停止は少量のメタノールを添加することにより行った。

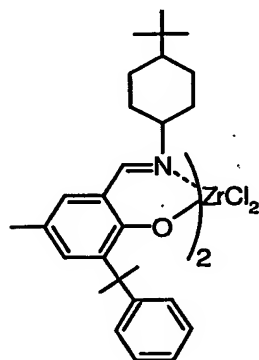
得られたポリマーをヘキサンで洗浄した後、80℃にて 10 時間減圧乾燥した。得られたエチレン/1-ヘキセン共重合体は、18.7g であり、ジルコニウム 1mmol 当たりの重合活性は 234kg/mmol であった。ヘキセン含量は 0.32mol%、 $[\eta]$ は 3.39dl/g、Mw、Mw/Mn、BR はそれぞれ 240000、15.91、54/46 であった。

【実施例 3】

【固体触媒成分 (H) の調製】

窒素置換した 300ml のガラス製フラスコにトルエン 35.52ml を入れ、攪拌下、上記で調製した固体成分 (E) のトルエンスラリー 4.48ml (固体部換算で

0.533g)を装入した。次に、下記の化合物(4) 0.0116mmol 及び上記実施例 2 で使用した化合物(3) 0.0034mmol を含むトルエン溶液 10.0ml を 15 分かけて滴下し、室温で 1 時間反応させた。その後、上澄み液をデカンテーションにより除去し、ヘプタンで 3 回洗浄し、ヘプタン 100ml を加えて固体触媒成分 (H) のヘプタンスラリーを調製した。得られた固体触媒成分 (H) のヘプタンスラリーの一部を採取して濃度を調べたところ、Zr 濃度; 0.000110mmol/ml、Al 濃度; 0.0280mmol/ml であった。



化合物(4)

【重合】

十分に窒素置換した SUS 製 1 リットルオートクレーブに、室温でヘプタン 500ml を装入し、エチレンで液相および気相を飽和させた。その後、1-ヘキセンを 3ml、トリイソブチルアルミニウム(東ソーファインケム社製)のヘプタン溶液(アルミニウム原子換算 0.5mmol/ml)を 1.0ml、固体触媒成分 (H) 0.455ml (ジルコニウム換算 0.00005mmol) 加え、80℃に昇温し、全圧が 8kg/cm²-G になるようエチレン/水素混合ガス(水素濃度: 0.06mol%)を供給しながら、3 時間重合を行った。重合の停止は少量のメタノールを添加することにより行った。

得られたポリマーをヘキサンので洗浄した後、80℃にて 10 時間減圧乾燥した。得られたエチレン/1-ヘキセン共重合体は、22.6g であり、ジルコニウム 1mmol 当たりの重合活性は 452kg/mmol であった。ヘキセン含量は 0.67mol%、 $[\eta]$ は 3.89dl/g、Mw、Mw/Mn、BR はそれぞれ 207000、18.64、56/44 であった。

【実施例 4】

【固体触媒成分 (J) の調製】

窒素置換した 300ml のガラス製フラスコにトルエン 35.52ml を入れ、攪拌下、上記で調製した固体成分 (E) のトルエンスラリー 4.48ml (固体部換算で 0.533g) を装入した。次に、上記実施例 3 で使用した化合物 (4) 0.006mmol 及び上記実施例 2 で使用した化合物 (3) 0.009mmol を含むトルエン溶液 10.0ml を 15 分かけて滴下し、室温で 1 時間反応させた。その後、上澄み液をデカンテーションにより除去し、ヘプタンで 3 回洗浄し、ヘプタン 100ml を加えて固体触媒成分 (J) のヘプタンスラリーを調製した。得られた固体触媒成分 (J) のヘプタンスラリーの一部を採取して濃度を調べたところ、Zr 濃度; 0.000121mmol/ml、Al 濃度; 0.0307mmol/ml であった。

【重合】

十分に窒素置換した SUS 製 1 リットルオートクレーブに、室温でヘプタン 500ml を装入し、エチレンで液相および気相を飽和させた。その後、1-ヘキセンを 3ml、トリイソブチルアルミニウム (東ソーファインケム社製) のヘプタン溶液 (アルミニウム原子換算 0.5mmol/ml) を 1.0ml、固体触媒成分 (J) 0.207ml (ジルコニウム換算 0.000025mmol) 加え、80℃に昇温し、全圧が 8kg/cm²-G になるようエチレンを供給しながら、3 時間重合を行った。重合の停止は少量のメタノールを添加することにより行った。

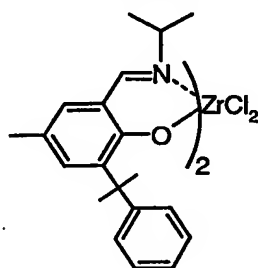
得られたポリマーをヘキサンで洗浄した後、80℃にて 10 時間減圧乾燥した。得られたエチレン/1-ヘキセン共重合体は、30.2g であり、ジルコニウム 1mmol 当たりの重合活性は 1210kg/mmol であった。ヘキセン含量は 0.85mol%、 $[\eta]$ は 3.10dl/g、Mw、Mw/Mn、BR はそれぞれ 337000、12.39、41/59 であった。

【実施例 5】

25 【固体触媒成分 (K) の調製】

窒素置換した 300ml のガラス製フラスコにトルエン 35.52ml を入れ、攪拌下、上記で調製した固体成分 (E) のトルエンスラリー 4.48ml (固体部換算で 0.533g) を装入した。次に、下記の化合物 (5) 0.00975mmol 及び上記実施例 2 で使用した化合物 (3) 0.00525mmol を含むトルエン溶液 10.0ml を 15

分けて滴下し、室温で1時間反応させた。その後、上澄み液をデカンテーションにより除去し、ヘプタンで3回洗浄し、ヘプタン100mlを加えて固体触媒成分(K)のヘプタンスラリーを調製した。得られた固体触媒成分(K)のヘプタンスラリーの一部を採取して濃度を調べたところ、Zr濃度；
 5 0.000117mmol/ml、Al濃度；0.0321mmol/mlであった。



化合物(5)

[重合]

十分に窒素置換した SUS 製 1 リットルオートクレーブに、室温でヘプタン 500ml を装入し、エチレンで液相および気相を飽和させた。その後、1-ヘキセンを 3ml、トリイソブチルアルミニウム(東ソーファインケム社製)のヘプタン溶液
 15 (アルミニウム原子換算 0.5mmol/ml)を1.0ml、固体触媒成分(K)0.214ml (ジルコニウム換算 0.000025mmol)加え、80℃に昇温し、全圧が8kg/cm²-G になるようエチレン/水素混合ガス(水素濃度:0.06mol%)を供給しながら、3 時間重合を行った。重合の停止は少量のメタノールを添加することにより行った。

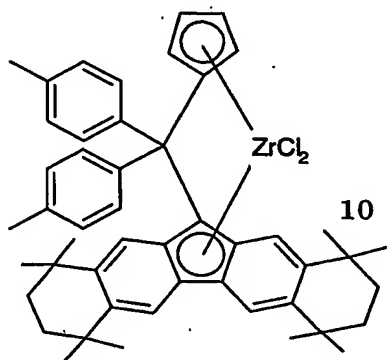
20 得られたポリマーをヘキサンで洗浄した後、80℃にて10時間減圧乾燥した。得られたエチレン/ヘキセン共重合体は、14.0g であり、ジルコニウム 1mmol 当たりの重合活性は 560kg/mmol であった。ヘキセン含量は 0.60mol%、 $[\eta]$ は 4.01dl/g、Mw、Mw/Mn、BR はそれぞれ 189000、12.68、43/57 であった。

25 【実施例 6】

[固体触媒成分(L)の調製]

窒素置換した 300ml のガラス製フラスコにトルエン 35.52ml を入れ、攪拌下、上記で調製した固体成分(E)のトルエンスラリー4.48ml(固体部換算で 0.533g)を装入した。次に、上記実施例 5 で使用した化合物(5)0.0105mmol

及び下記化合物(6) 0.0045mmol を含むトルエン溶液 10.0ml を 15 分かけて滴下し、室温で1時間反応させた。その後、上澄み液をデカンテーションにより除去し、ヘプタンで 3 回洗浄し、ヘプタン 100ml を加えて固体触媒成分(L)のヘプタンスラリーを調製した。得られた固体触媒成分(L)のヘプタンスラリーの一部を採取して濃度を調べたところ、Zr 濃度;0.000120mmol/ml、Al 濃度;0.0324mmol/ml であった。



化合物(6)

【重合】

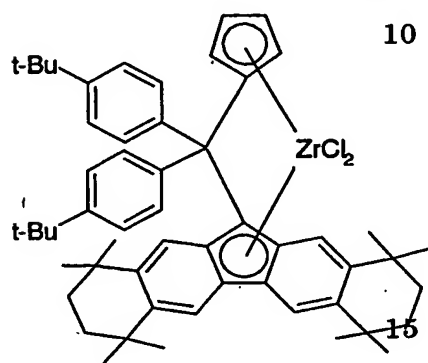
15 十分に窒素置換した SUS 製 1 リットルオートクレーブに、室温でヘプタン 500ml を装入し、エチレンで液相および気相を飽和させた。その後、1-ヘキセンを 3ml、トリイソブチルアルミニウム(東ソーファインケム社製)のヘプタン溶液(アルミニウム原子換算 0.5mmol/ml)を 1.0ml、固体触媒成分(L)0.208ml(ジルコニウム換算 0.000025mmol)加え、80℃に昇温し、全圧が 8kg/cm²-G になるようエチレン/水素混合ガス(水素濃度:0.06mol%)を供給しながら、3 時間重合を行った。重合の停止は少量のメタノールを添加することにより行った。

得られたポリマーをヘキサンで洗浄した後、80℃にて 10 時間減圧乾燥した。得られたエチレン/ヘキセン共重合体は、14.6g であり、ジルコニウム 1mmol 当たりの重合活性は 584kg/mmol であった。ヘキセン含量は 0.55mol%、 $[\eta]$ は 4.34dl/g、Mw、Mw/Mn、BR はそれぞれ 234000、24.67、41/59 であった。

【実施例 7】

【固体触媒成分(M)の調製】

窒素置換した 300ml のガラス製フラスコにトルエン 35.52ml を入れ、攪拌下、上記で調製した固体成分 (E) のトルエンスラリー 4.48ml (固体部換算で 0.533g) を装入した。次に、上記実施例 5 で使用した化合物 (5) 0.0105mmol 及び下記の化合物 (7) 0.0045mmol を含むトルエン溶液 10.0ml を 15 分かけて滴下し、室温で 1 時間反応させた。その後、上澄み液をデカンテーションにより除去し、ヘプタンで 3 回洗浄し、ヘプタン 100ml を加えて固体触媒成分 (M) のヘプタンスラリーを調製した。得られた固体触媒成分 (M) のヘプタンスラリーの一部を採取して濃度を調べたところ、Zr 濃度 ; 0.000125mmol/ml、Al 濃度 ; 0.0317mmol/ml であった。



化合物 (7)

【重合】

十分に窒素置換した SUS 製 1 リットルオートクレーブに、室温でヘプタン 500ml を装入し、エチレンで液相および気相を飽和させた。その後、1-ヘキセンを 3ml、トリイソブチルアルミニウム (東ソーファインケム社製) のヘプタン溶液 (アルミニウム原子換算 0.5mmol/ml) を 1.0ml、固体触媒成分 (M) 0.200ml (ジルコニウム換算 0.000025mmol) 加え、80℃ に昇温し、全圧が 8kg/cm²-G になるようエチレン/水素混合ガス (水素濃度 : 0.06mol%) を供給しながら、3 時間重合を行った。重合の停止は少量のメタノールを添加することにより行った。

得られたポリマーをヘキサンで洗浄した後、80℃ にて 10 時間減圧乾燥した。得られたエチレン/ヘキセン共重合体は、16.0g であり、ジルコニウム 1mmol 当たりの重合活性は 640kg/mmol であった。ヘキセン含量は 0.58mol%、 $[\eta]$ は 3.87dl/g、Mw、Mw/Mn、BR はそれぞれ 264000、29.06、45/55 で

あった。

【比較例 1】

【固体触媒成分 (N) の調製】

窒素置換した 300ml のガラス製フラスコにトルエン 71.05ml を入れ、攪拌下、
5 上記で調製した固体成分 (E) のトルエンスラリー 8.95ml (固体部換算で
1.06g) を装入した。次に、上記実施例 1 で使用した化合物 (1) 0.03mmol を
含むトルエン溶液 20.0ml を 15 分かけて滴下し、室温で 1 時間反応させた。
その後、上澄み液をデカンテーションにより除去し、ヘプタンで 3 回洗浄し、ヘ
プタン 100ml を加えて固体触媒成分 (N) のヘプタンスラリーを調製した。得ら
10 れた固体触媒成分 (N) のヘプタンスラリーの一部を採取して濃度を調べたところ、Zr 濃度 ; 0.000270mmol/ml、Al 濃度 ; 0.0689mmol/ml であった。

【重合】

十分に窒素置換した SUS 製 1 リットルオートクレーブに、室温でヘプタン
500ml を装入し、エチレンで液相および気相を飽和させた。その後、トリイソブ
15 チルアルミニウム (東ソーファインケム社製) のヘプタン溶液 (アルミニウム原子
換算 0.5mmol/ml) を 0.5ml、固体触媒成分 (N) 1.11ml (ジルコニウム換算
0.003mmol) 加え、80℃ に昇温し、全圧が 8kg/cm²-G になるようエチレン/
水素混合ガス (水素濃度 : 2.53mol%) を供給しながら、107 分間重合を行っ
た。重合後、脱圧し、窒素置換を行い用いたエチレン/水素混合ガスを除去し
20 た。

この SUS 製 1 リットルオートクレーブにトリイソブチルアルミニウム (東ソーファ
インケム社製) のヘプタン溶液 (アルミニウム原子換算 0.5mmol/ml) を 0.5ml、
1-ヘキセン 5ml を装入し、全圧が 8kg/cm²-G になるようエチレン/水素混合
ガス (水素濃度 : 0.0305mol%) を供給した後、80℃ で 17 分間再度重合した。
25 重合の停止は少量のメタノールを添加することにより行った。

得られたポリマーをヘキサンで洗浄した後、80℃ にて 10 時間減圧乾燥した。
得られたエチレン/ヘキセン共重合体は、100.4g であり、ジルコニウム 1mmol
当たりの重合活性は 33kg/mmol であった。ヘキセン含量は 0.67mol%、
[η] は 4.11dl/g、Mw、Mw/Mn、BR はそれぞれ 299000、32.68、54/46 で

あった。

【実施例 8】

【固体成分(O)の調製】

窒素流通下、150℃で5時間乾燥したシリカ(旭硝子社製)30gを400mlの
5 トルエンに懸濁した後、メチルアルモキサンのトルエン溶液(Al 原子換算で
300mmol/ml)207.6mlを25℃で30分かけて滴下した。滴下終了後、30分
かけて114℃まで昇温し、その温度で4時間反応させた。その後60℃まで降
温し、上澄み液をデカンテーションにより除去した。このようにして得られた固体
成分をトルエンで3回洗浄した後、トルエンを加え、固体成分(O)のトルエンス
10 ラリーを調製した。得られた固体成分(O)の一部を採取し、濃度を調べたところ、
スラリー濃度;0.08123g/ml、Al濃度;0.7339mmol/mlであった。

【固体触媒成分(P)の調製】

窒素置換した300mlのガラス製フラスコにトルエン35.0mlを入れ、攪拌下、
上記で調製した固体成分(O)のトルエンスラリー5.11ml(固体部換算で
15 0.415g)を装入した。次に、上記実施例6で使用した化合物(5)0.0060mmol
及び化合物(6)0.0090mmolを含むトルエン溶液20.0mlを15分かけて滴下
し、室温で1時間反応させた。その後、上澄み液をデカンテーションにより除去
し、ヘプタンで3回洗浄し、ヘプタン100mlを加えて固体触媒成分(P)のヘプ
タンスラリーを調製した。得られた固体触媒成分(P)のヘプタンスラリーの一部
20 を採取して濃度を調べたところ、Zr濃度;0.000126mmol/ml、Al濃度;
0.0347mmol/mlであった。

【重合】

十分に窒素置換したSUS製1リットルオートクレーブに、室温でヘプタン
500mlを装入し、エチレン/水素混合ガス(水素濃度:0.101mol%)で液相お
25 よび気相を飽和させた。その後、1-ヘキセンを3ml、トリイソブチルアルミニウム
(東ソーファインケム社製)のヘプタン溶液(アルミニウム原子換算
1.0mmol/ml)を0.5ml、固体触媒成分(P)を0.59ml(ジルコニウム換算
0.000075mmol)加え、65℃に昇温し、全圧が8kg/cm²-Gになるようエチレン
/水素混合ガス(水素濃度:0.101mol%)を供給しながら、3時間重合を行っ

た。重合の停止は少量のメタノールを添加することにより行った。

得られたポリマーをヘキサンで洗浄した後、80℃にて 10 時間減圧乾燥した。得られたエチレン/ヘキセン共重合体の収量、ジルコニウム 1mmol 当たりの重合活性、ヘキセン含量、 $[\eta]$ 、Mw、Mw/Mn およびポリマーブレンド比 (BR) を表 1 に示す。

【実施例 9】

実施例 8 においてエチレン/水素混合ガス中の水素濃度を 0.153mol% に変更した以外は同様にして重合を行なった。得られたポリマーをヘキサンで洗浄した後、80℃にて 10 時間減圧乾燥した。

10 得られたエチレン/ヘキセン共重合体の収量、ジルコニウム 1mmol 当たりの重合活性、ヘキセン含量、 $[\eta]$ 、Mw、Mw/Mn および BR を表 1 に示す。

【実施例 10】

実施例 8 において固体触媒成分 (P) の仕込み量を 0.79ml (ジルコニウム換算 0.00010mmol)、エチレン/水素混合ガス中の水素濃度を 0.064mol%、重合温度を 60℃に変更した以外は同様にして重合を行なった。得られたポリマーをヘキサンで洗浄した後、80℃にて 10 時間減圧乾燥した。

得られたエチレン/ヘキセン共重合体の収量、ジルコニウム 1mmol 当たりの重合活性、ヘキセン含量、 $[\eta]$ 、Mw、Mw/Mn および BR を表 1 に示す。

【実施例 11】

20 実施例 8 において固体触媒成分 (P) の仕込み量を 1.19ml (ジルコニウム換算 0.00015mmol)、1-ヘキセンを 0ml、エチレン/水素混合ガス中の水素濃度を 0.062mol% に変更した以外は同様にして重合を行なった。得られたポリマーをヘキサンで洗浄した後、80℃にて 10 時間減圧乾燥した。

25 得られたエチレン/ヘキセン共重合体の収量、ジルコニウム 1mmol 当たりの重合活性、ヘキセン含量、 $[\eta]$ 、Mw、Mw/Mn および BR を表 1 に示す。

【実施例 12】

実施例 11 においてエチレン/水素混合ガス中の水素濃度を 0.153mol% に変更した以外は同様にして重合を行なった。得られたポリマーをヘキサンで洗浄した後、80℃にて 10 時間減圧乾燥した。

得られたエチレン/ヘキセン共重合体の収量、ジルコニウム1mmol当たりの重合活性、ヘキセン含量、 $[\eta]$ 、 M_w 、 M_w/M_n およびBRを表1に示す。

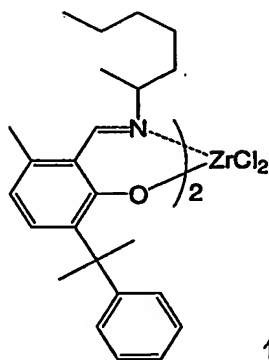
表1

	収量 (g)	重合活性 (kg/mmol-Zr)	ヘキセン含量 (mol%)	$[\eta]$ (dl/g)	M_w	M_w/M_n	BR
実施例8	28.8	384	0.44	3.87	160000	18.2	52/48
実施例9	35.7	476	0.28	1.77	76800	8.8	60/40
実施例10	42.9	429	0.22	1.82	82900	7.7	65/35
実施例11	67	446	-	2.07	103500	8.7	56/44
実施例12	56	373	-	1.72	60900	8.8	54/46

【実施例13】

5 【固体触媒成分(Q)の調製】

窒素置換した300mlのガラス製フラスコにトルエン35.0mlを入れ、攪拌下、上記で調製した固体成分(O)のトルエンスラリー5.11ml(固体部換算で0.415g)を装入した。次に、下記化合物(8)0.0060mmol及び上記実施例16で使用した化合物(6)0.0090mmolを含むトルエン溶液20.0mlを15分かけて滴下し、室温で1時間反応させた。その後、上澄み液をデカンテーションにより除去し、ヘプタンで3回洗浄し、ヘプタン100mlを加えて固体触媒成分(Q)のヘプタンスラリーを調製した。得られた固体触媒成分(Q)のヘプタンスラリーの一部を採取して濃度を調べたところ、Zr濃度;0.000120mmol/ml、Al濃度;0.0318mmol/mlであった。



化合物(8)

【重合】

充分に窒素置換した SUS 製 1 リットルオートクレープに、室温でヘプタン 500ml を装入し、エチレン／水素混合ガス(水素濃度:0.064mol%)で液相および気相を飽和させた。その後、1-ヘキセンを 3ml、トリイソブチルアルミニウム (東ソーファインケム社製) のヘプタン溶液(アルミニウム原子換算 1.0mmol/ml)を 0.5ml、固体触媒成分(Q)を 0.63ml(ジルコニウム換算 0.000075mmol)加え、65℃に昇温し、全圧が 8kg/cm²-G になるようエチレン／水素混合ガス(水素濃度:0.064mol%)を供給しながら、3 時間重合を行った。重合の停止は少量のメタノールを添加することにより行った。得られたポリマーをヘキサンで洗浄した後、80℃にて 10 時間減圧乾燥した。

得られたエチレン／ヘキセン共重合体の収量、ジルコニウム 1mmol 当たりの重合活性、ヘキセン含量、 $[\eta]$ 、Mw、Mw/Mn およびBRを表2に示す。

【実施例 14】

重合例 13 においてエチレン／水素混合ガス中の水素濃度を 0.101mol% に変更した以外は同様にして重合を行なった。得られたポリマーをヘキサンで洗浄した後、80℃にて 10 時間減圧乾燥した。

得られたエチレン／ヘキセン共重合体の収量、ジルコニウム 1mmol 当たりの重合活性、ヘキセン含量、 $[\eta]$ 、Mw、Mw/Mn およびBRを表2に示す。

【実施例 15】

重合例 13 においてエチレン／水素混合ガス中の水素濃度を 0.153mol% に変更した以外は同様にして重合を行なった。得られたポリマーをヘキサンで洗浄した後、80℃にて 10 時間減圧乾燥した。

得られたエチレン／ヘキセン共重合体の収量、ジルコニウム 1mmol 当たりの重合活性、ヘキセン含量、 $[\eta]$ 、Mw、Mw/Mn およびBRを表2に示す。

25 【実施例 16】

実施例 13 において固体触媒成分(Q)の仕込み量を 0.84ml(ジルコニウム換算 0.00010mmol)、重合温度を 60℃に変更した以外は同様にして重合を行なった。得られたポリマーをヘキサンで洗浄した後、80℃にて 10 時間減圧乾燥した。

得られたエチレン/ヘキセン共重合体の収量、ジルコニウム 1mmol 当たりの重合活性、ヘキセン含量、 $[\eta]$ 、 M_w 、 M_w/M_n および BR を表 2 に示す。

【実施例 17】

実施例 13 において固体触媒成分 (Q) の仕込み量を 1.26ml (ジルコニウム換算 0.00015mmol)、1-ヘキセンを 0 ml に変更した以外は同様にして重合を行なった。得られたポリマーをヘキサンで洗浄した後、80℃にて 10 時間減圧乾燥した。

得られたエチレン/ヘキセン共重合体の収量、ジルコニウム 1mmol 当たりの重合活性、ヘキセン含量、 $[\eta]$ 、 M_w 、 M_w/M_n および BR を表 2 に示す。

10 【実施例 18】

実施例 16 においてエチレン/水素混合ガス中の水素濃度を 0.153mol% に変更した以外は同様にして重合を行なった。得られたポリマーをヘキサンで洗浄した後、80℃にて 10 時間減圧乾燥した。

15 得られたエチレン/ヘキセン共重合体の収量、ジルコニウム 1mmol 当たりの重合活性、ヘキセン含量、 $[\eta]$ 、 M_w 、 M_w/M_n および BR を表 2 に示す。

表 2

	収量 (g)	重合活性 (kg/mmol-Zr)	ヘキセン含量 (mol%)	$[\eta]$ (dl/g)	M_w	M_w/M_n	BR
実施例13	44.7	597	0.24	3.04	151100	5	66/34
実施例14	30.9	413	0.22	3.04	142300	13.4	62/38
実施例15	46.2	616	0.22	2.36	93800	10.4	65/35
実施例16	53.5	535	0.18	2.52	113100	4.1	64/36
実施例17	75.3	502	-	2.87	134400	4.6	58/42
実施例18	53	353	-	2.22	104800	9.9	64/36

物性評価結果

上記実施例で合成したエチレン系重合体の物性を表 3 に示す。

表 3

	MFR ₂ (g/10min)	MFR ₂₀ (g/10min)	密度 (kg/m ³)	MT g	α ¹⁾	スウェル比	Ea (KJ/mol)	[η] (dl/g)	β ²⁾	Mw/Mn
実施例 9	0.37	66	960	9	5.53	1.6	26	1.77	1.98	8.8
実施例10	0.52	75	962	9	4.59	1.7	26	1.82	1.91	7.7
実施例11	0.29	29	965	13.5	6.32	1.6	25	2.07	2.46	8.7
実施例12	2.09	120	966	4	2.13	1.4	24	1.72	1.65	8.8
実施例13	0.03	5	952	32	22.02	1.7	24	3.04	3.49	5
実施例14	0.03	4	950	30	22.02	1.7	25	3.04	3.58	13.4
実施例15	0.26	18	953	10.5	6.71	1.6	26	2.36	2.71	10.4
実施例16	0.25	15	953	11.5	6.86	1.7	25	2.52	2.81	4.1
実施例17	0.13	9	957	14	9.83	1.7	26	2.87	3.14	4.6
実施例18	0.59	23	960	6.5	4.28	1.8	23	2.22	2.57	9.9

1) $\alpha: 3.2 \cdot \text{MFR}_2^{-0.55}$, 2) $\beta: 4.35 - 1.3 \log \text{MFR}_{20}$

表 3 に示すように本実施例で得られたエチレン系重合体はすべてクレームのパラメーター規定の範囲内であることがわかる。

比較として従来公知のエチレン系重合体の物性値を表 4 及び表 5 に示す。

- 5 これらの比較例または参考例に記載した公知樹脂に関しては、MFR₂とMTの関係の規定から外れているか、および/又は Ea が 30KJ/mol 以上であり、請求の範囲外であることは明らかである。

比較例 1: 製品名 ウルトゼックス (三井化学製) 銘柄名 UZ2510F

比較例 2: 製品名 ウルトゼックス (三井化学製) 銘柄名 UZ2520F

10 比較例 3: 製品名 ハイゼックス (三井化学製) 銘柄名 HZ8200B

比較例 4: 製品名 エボリユー (三井化学製) 銘柄名 SP2520

比較例 5: 製品名 エボリユー (三井化学製) 銘柄名 SP2040

比較例 6: 製品名 ハイゼックス (三井化学製) 銘柄名 6008B

比較例 7: 製品名 ミラソン (三井化学製) 銘柄名 F9725

15 比較例 8: 製品名 ミラソン (三井化学製) 銘柄名 M11

表 4

	銘柄名	MFR ₂ (g/10 min)	MFR ₂₀ (g/10 min)	MT (g)	α^1	$[\eta]$ (dl/g)	β^2	Ea (KJ/mol)
比較例1	UZ2510F	1.32	—	1.8	2.75	1.83	—	27
比較例2	UZ2520F	2.47	—	1.25	1.95	1.59	—	26
比較例3	HZ8200B	0.03	5.3	20.4	22.02	3.54	3.4	33
比較例4	SP2520	1.83	—	0.85	2.3	1.73	—	25
比較例5	SP2040	3.8	—	0.5	1.54	1.51	—	25
比較例6	HZ6008B	0.36	35	8	5.61	2.45	2.34	30
比較例7	F9725	1.14	—	8	2.98	1.17	—	42
比較例8	M11	7.91	—	3.6	1.03	1.1	—	46

1) $\alpha: 3.2 \cdot \text{MFR}_2^{-0.55}$, 2) $\beta: 4.35 - 1.3 \log \text{MFR}_{20}$

参考例 1: 製品名ハイゼックス(三井化学製)銘柄名 HZ9200B

参考例 2: 製品名ハイゼックス(三井化学製)銘柄名 HZ5300B

5 参考例 3: 製品名ミラソン(三井化学製)銘柄名 MR102J

参考例 4: 製品名ミラソン(三井化学製)銘柄名 MRFF999

表 5

	銘柄名	MFR ₂₀ (g/10 min)	$[\eta]$ (dl/g)	β^1	Ea (KJ/mol)
参考例1	HZ9200B	2.11	4.2	3.92	35
参考例2	HZ5300B	48	2.4	2.16	32
参考例3	MR102J	17	1.71	2.75	50
参考例4	MRFF999	43	1.19	2.26	43

1) $\beta: 4.35 - 1.3 \log \text{MFR}_{20}$

産業上の利用可能性

本発明のエチレン系重合体は成形性に優れ、機械的強度や外観に優れた成形体を提供する。本発明に係るエチレン系重合体ブロー成形体およびパイプや異形などの押出成形体に用いると優れた特性を与える。本発明に係るオレフィン重合触媒および重合方法は、単段重合においてさえも上記の優れた物性を示すエチレン系重合体を高い重合活性で製造することができる。

請求の範囲

1.

エチレンと炭素数 3~10 の α -オレフィンから得られる共重合体であつて、下記要件(i)、(ii)、(iii)および(iv)を同時に満たすエチレン系重合体。

5 (i) 190℃における、2.16kg 荷重でのメルトフローレート[MFR₂(g/10min)]が 0.01~10 の範囲にあること。

(ii) メルトテンション[MT(g)]と前記メルトフローレート[MFR₂(g/10min)]が、

$$MT \geq 3.2 \times MFR_2^{-0.55}$$

で表わされる関係式を満たすこと。

10 (iii) 流動の活性化エネルギー-[Ea]が、30(KJ/mol)未満であること。

(iv) スウェル比が 1.36 以上であること。

2.

(A1) 下記一般式[I]で表される第 4 族遷移金属化合物、

15 (A2) 下記一般式[II]で表される第 4 族遷移金属化合物、並びに

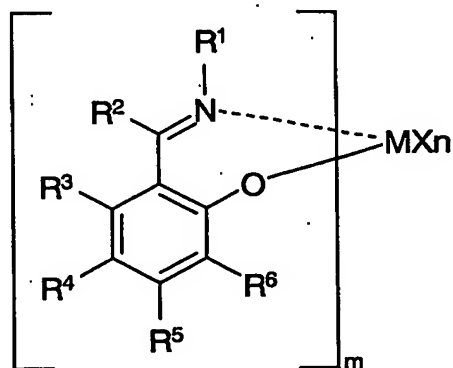
(B)(b-1) 有機金属化合物、

(b-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および

(b-3) 遷移金属化合物(A1)又は(A2)と反応してイオン対を形成する化合物、から選ばれる少なくとも 1 種の化合物が

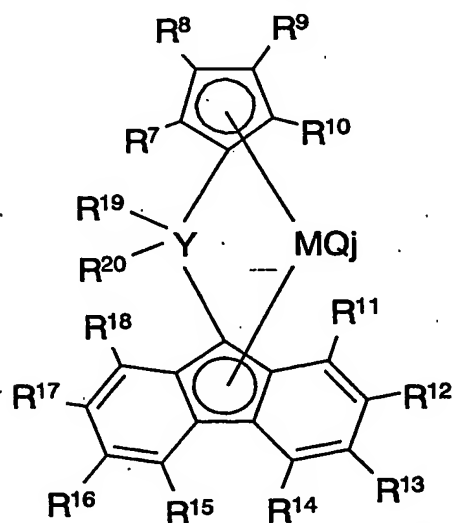
20 (C) 固体状担体に担持されている固体状触媒成分の存在下、エチレンと炭素数 3~10 の α -オレフィンを共重合することにより得られる請求の範囲第 1 項に記載のエチレン系重合体。

25



-----[I]

[式中、Mは周期律表第4族遷移金属原子を示し、mは、1～4の整数を示し、
 R¹は、分岐状または直鎖状脂肪族炭化水素基、置換基を有していてもよい
 脂環式炭化水素基で、R²～R⁶は、互いに同一でも異なってもよく、水素
 原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒
 素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマ
 ニウム含有基、またはスズ含有基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連
 結して環を形成していてもよい。また、mが2の場合にはR²～R⁶で示される基
 のうち2個の基が連結されていてもよく(但し、R¹同士が結合されることはない)。
 nは、Mの価数を満たす数であり、Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素
 基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含
 有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、
 ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、nが2以上の場合は、Xで示
 される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、またXで示される複数の
 基は互いに結合して環を形成してもよい。]



(式中、R⁷～R²⁰は水素、炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれ、それぞれ同
 一でも異なってもよく、R⁷～R²⁰までの隣接した置換基は互いに結合して
 環を形成してもよく、Mは第4族遷移金属原子であり、Yは第14族原子であ
 り、Qはハロゲン、炭化水素基、アニオン配位子または孤立電子対で配位可
 能な中性配位子から同一または異なる組合せで選んでもよく、jは1～4の整
 数である。R¹⁹、R²⁰のうち少なくとも1つは無置換アリール基または置換アリ-

ル基であり、 R^{19} と R^{20} がいずれも無置換アリール基またはいずれも置換アリール基である場合、 R^{19} と R^{20} が同一でも異なってもよい。)

3.

- 5 請求の範囲第1項または第2項に記載のエチレン系重合体からなる単層または多層のブロー成形体。

4.

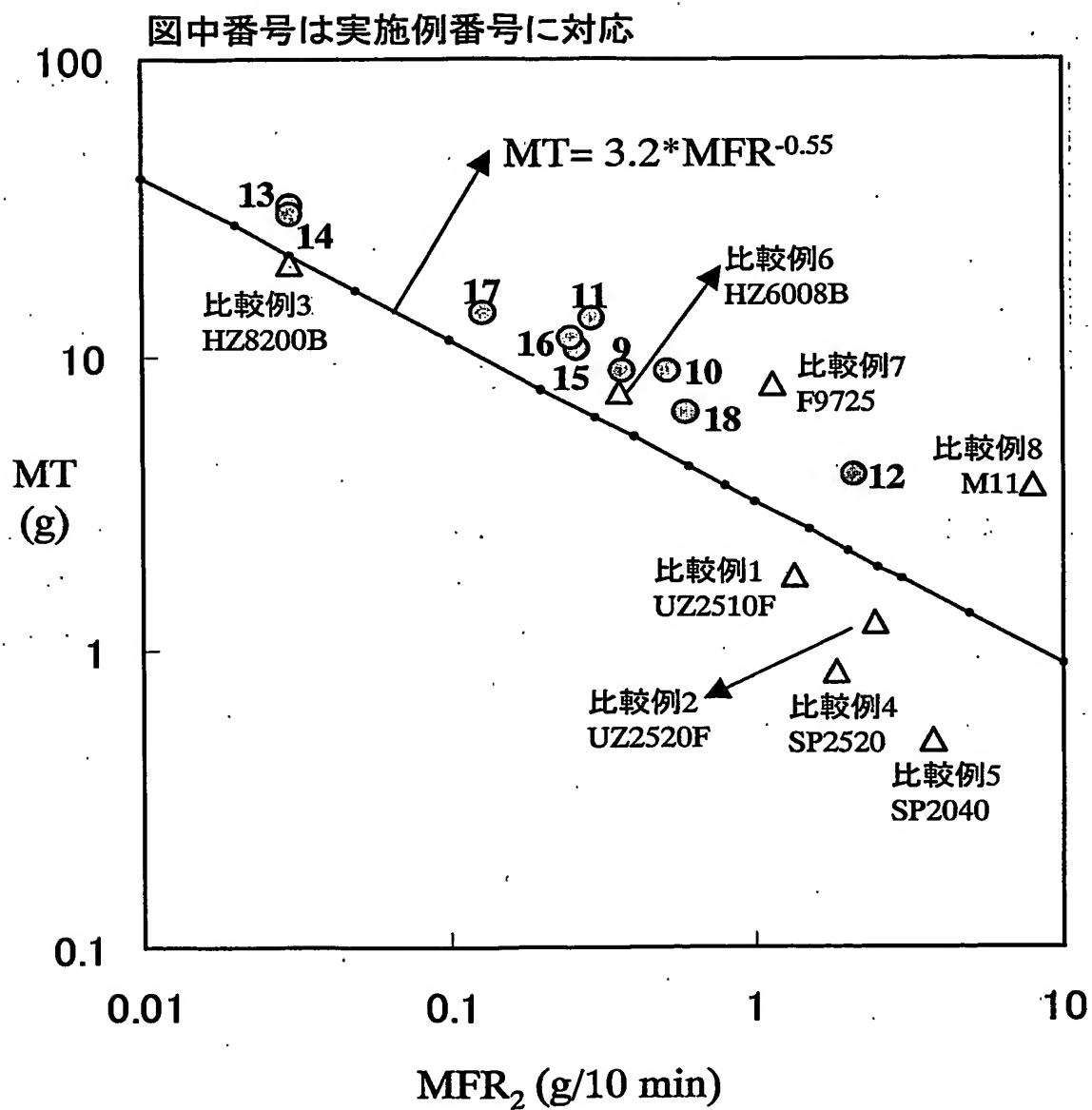
- 10 成形体が、ドラム缶、1000 リットルコンテナ、ガソリントank、工業薬品缶またはボトル容器であることを特徴とする請求の範囲第3項に記載の単層または多層のブロー成形体。

5.

- 15 請求の範囲第1項または第2項に記載のエチレン系重合体からなる単層または多層のパイプ又はパイプ継ぎ手。

第 1 図

5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007124

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08F210/02, C08F4/645, B65D1/00, F16L9/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08F210/00-210/18, C08F4/64-4/69, B65D1/00, F16L9/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-20306 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 24 January, 2003 (24.01.03), Full description (Family: none)	1-5
A	JP 2002-275332 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 25 September, 2002 (25.09.02), Full description (Family: none)	1-5
A	JP 2002-275342 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 25 September, 2002 (25.09.02), Full description (Family: none)	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
19 August, 2004 (19.08.04)

Date of mailing of the international search report
07 September, 2004 (07.09.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007124

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-212217 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 31 July, 2002 (31.07.02), Full description (Family: none)	1-5
A	WO 02/08306 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 31 January, 2002 (31.01.02), Full description & JP 2002-105132 A & EP 1241194 A1 & BR 107037 A & US 2003/0120003 A1	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08F210/02, C08F4/645, B65D1/00, F16L9/12

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08F210/00-210/18, C08F4/64-4/69, B65D1/00, F16L9/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2003-20306 A(三井化学株式会社)2003. 01. 24, 明細書全体 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2002-275332 A (三井化学株式会社)2002. 09. 25, 明細書全体 (ファミリーなし)	1-5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19. 08. 2004

国際調査報告の発送日

07. 9. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

三谷 祥子

4 J

9 3 6 2

電話番号 03-3581-1101 内線 6873

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-275342 A (三井化学株式会社)2002. 09. 25, 明細書全体 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2002-212217 A (三井化学株式会社)2002. 07. 31, 明細書全体 (ファミリーなし)	1-5
A	WO 02/08306 A1(三井化学株式会社)2002. 01. 31, 明細書全体 & JP02002-105132 A & EP 1241194 A1 & BR 107037 A & US 2003/0120003 A1	1-5